

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

## **HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES**

Mémoire

***Caractérisation des milieux complexes et mise en forme  
optimisée : Du liquide au solide en passant par le pâteux***

Présentée par

Olivier LECOQ

Maître-Assistant

Laboratoire RAPSODE

Ecole des Mines d'Albi

Le 10 Juillet 2013 à l'Ecole des Mines d'Albi

devant le jury composé de :

**Florent BOURGEOIS, Professeur, LGC ENSIACET, Toulouse**

**René DAVID, Professeur, Directeur de la recherche à l'EMAC, Albi**

**Christine FRANCES, Directrice de Recherche, LGC ENSIACET, Toulouse    Rapporteur**

**Pierre GUIGON, Professeur, UTC, Compiègne**

**Geert MAESMANS, Docteur, Cargill R&D Centre Europe, Belgique**

**Hervé MUHR, Directeur de Recherche, LRGP ENSIC, Nancy    Rapporteur**

**Gérard THOMAS, Professeur, SPIN ENSMSE, St Etienne    Rapporteur**



## **SOMMAIRE**



# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### CHAPITRE 1 : Curriculum vitae et synthèse des travaux

1. Curriculum vitae	2
2. Activités d'enseignement	3
3. Activités de recherche	4
4. Contrats industriels à Albi depuis 1999	6
5. Rapporteur d'articles à Albi depuis 1999	6
6. Synthèses des derniers projets de recherche principaux	7
7. Liste des publications	11

### CHAPITRE 2 : Forme liquide (PLIF)

1. Introduction et problématique	2
2. Mise en place d'un montage original et innovant	3
2.1. Introduction	3
2.2. La technique de fluorescence induite par plan laser	4
2.2.1. Principe	4
2.2.2. Mode opératoire	4
2.2.3. Dispositif expérimental	5
2.2.4. Résultats représentatifs	6
3. Développements théoriques des grandeurs caractéristiques du mélange	9
3.1. Indice de mélange	9
3.2. Sursaturation moyenne et flux de nucléation en précipitation	12
3.2.1. Cas d'un réacteur alimenté en continu par deux jets séparés	12
3.2.2. Cas d'un réacteur alimenté en continu par deux jets partiellement pré-mélangés	14
4. Exemples d'application	15
4.1.1. Influence des conditions opératoires	15
4.1.2. Comparaison de différentes stratégies de mélange	16
4.1.3. De la visualisation à la phénoménologie	16
5. Conclusion du chapitre	19
NOMENCLATURE	21
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	22

### CHAPITRE 3 : Forme pâteuse (crème glacée)

1. Introduction et problématique	2
2. La crème glacée	3
2.1. Introduction	3
2.2. Formulation et procédé	4
2.3. Description de la structure	4
2.4. Dégradation de la structure	5
3. Proposition de dégradation structurelle et ségrégation	6
4. Caractérisation traditionnelle	7

## SOMMAIRE

<b>5. Développement d'outils d'analyse d'images obtenues par microscopie électronique</b>	<b>8</b>
5.1 Introduction	8
5.2 Analyse d'image	8
5.3 Séparation de phases	9
5.4 Granularités	10
5.5 Corrélation	10
5.6 Distance au plus proche voisin	11
5.7 Concentration et ségrégation	12
5.7.1 Concentration	13
5.7.2 Ségrégation	14
5.8 Conclusions	15
<b>6. Des caractérisations classiques à la mise en évidence de la ségrégation par des descripteurs innovants</b>	<b>16</b>
6.1 Introduction	16
6.2 Plan d'expérience choisi	16
6.3 Corrélation entre les paramètres de structure	17
6.4 Problématique de la ségrégation	20
6.4.1 Existence de la ségrégation	20
6.4.2 Les paramètres de ségrégation	21
6.5 Corrélation Structure – Texture sensorielle	22
<b>7. Conclusion du chapitre</b>	<b>24</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>25</b>

## CHAPITRE 4 : Forme solide (enrobage en voie sèche)

<b>1. Introduction et problématique</b>	<b>2</b>
<b>2. L'enrobage en voie sèche</b>	<b>5</b>
2.1. Phénoménologie	5
2.2. Les procédés	6
2.3. Les techniques de caractérisation	7
<b>3. Le projet Biopowders</b>	<b>8</b>
3.1. Objectifs	8
3.2. Influence de l'appareillage et de la taille des poudres	10
3.3. Etude de l'hydrodynamique et de la température	12
3.4. Comparaison énergétique	14
<b>4. Conclusion du chapitre</b>	<b>17</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>19</b>

## CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

## SELECTION DE PUBLICATIONS

## INTRODUCTION





## INTRODUCTION

### *Caractérisation des milieux complexes et mise en forme optimisée :*

#### *Du liquide au solide en passant par le pâteux.*

Ce mémoire rassemble une synthèse de mes activités de recherche menées à l'Ecole des Mines d'Albi depuis 1999 jusqu'à ce jour (Figure 1). Les activités de recherches menées pendant ma thèse ne sont pas présentées ici même si de nouveaux développements sont en cours. Les thématiques développées au centre RAPSODEE seront présentées dans un ordre historique avec une classification basée sur une phase d'intérêt : liquide, pâteuse ou solide.



**Figure 1 : De l'étude du mélange de liquide réactif (gauche), jusqu'à la fonctionnalisation de poudre (droite) en passant par la structuration spatio-sensorielle de la crème glacée**

Dans chaque cas, l'objectif général est de faire avancer la compréhension fondamentale de l'influence complexe du procédé sur les propriétés d'usage à partir d'une "alimentation" variée : courants réactifs, recette de crème glacée, mélange de poudre ou comprimé pharmaceutique (Tableau 1). La dernière ligne du tableau concerne les dernières activités en cours au centre RAPSODEE dans le programme "Transformation des Poudres par Actions Mécaniques" (TPAM). Elles sont liées au développement de la plateforme de galénique avancée de Castres (GALA) avec notamment le développement de méthodologies de caractérisation par AFM-RAMAN. J'y reviendrai dans la fin de ce mémoire.

## INTRODUCTION

Historique	Phase considérée	"Alimentation"	Phénoménologie	Objectif industriel
1999-2002	Liquide	2 courants liquides	Mélange (caractérisé par fluorescence induite) puis réaction (non étudiée)	Caractérisation d'une installation de mise en contact
2002-2005	Pâteuse	Une recette solution-suspension	Nombreuses étapes de transformation donnant un milieu pâteux instable à structuration complexe	Corrélation caractérisation structurelle avec l'approche panel sensoriel
2004-2008	Solide	2 poudres	Mélange et interaction poudre hôte poudre invitée	Corrélation propriétés des poudres, procédé et propriété d'usage
2009-2011	Solide	Lit de comprimés nus	Enrobage et curing	Suivi en ligne enrobage et curing. Corrélation avec les profils de dissolution
2011-2015	Solide	2 poudres	Mélange et interaction poudre hôte poudre invitée	Caractérisation de l'enrobage : recouvrement et force d'adhésion

**Tableau 1 : Classification conceptuelle de mes activités de recherche depuis 1999**

## INTRODUCTION

Le Chapitre 1 de ce mémoire constitue un Curriculum Vitae étendu de mes activités de recherche, d'enseignement et de responsabilités depuis 1999 jusqu'à ce jour.

Le Chapitre 2 (première partie recherche) débute avec la description d'une thématique s'intéressant au mélange réactif de courants liquides dans des cuves de précipitation. Historiquement, il correspond au premier sujet développé à mon arrivée à l'Ecole des Mines d'Albi. Bien que différent dans la thématique (liquide) par rapport à mes domaines de compétences précédents (solide), il correspondait stratégiquement à une diversification de mes activités. De plus les outils utilisés et développés sont ceux très généralement utilisés dans le domaine du génie des procédés, correspondant à ma formation initiale. L'objectif était de monter une installation de caractérisation de mélange reposant sur l'utilisation de fluorescence induite par laser et de développer des modèles : à partir des mesures expérimentales de concentration, en déduire les champs de sur-saturation ou de nucléation. **L'installation permettait donc de quantifier le niveau de mélange atteint pour une configuration de mise en contact donnée.**

Le Chapitre 3 (deuxième partie recherche) décrit la thématique liée à la caractérisation d'un milieu complexe polyphasique très passionnant : la crème glacée. Les problématiques industrielles sont liées à la qualité du produit (notamment sa stabilité dans le temps), à la formulation et au procédé de fabrication. En lien avec un industriel majeur de l'agro-alimentaire, l'approche a consisté à développer des outils de caractérisation de la structuration de ce milieu pâteux hautement fragile et instable, même à des températures de conservation basses. Cette structuration n'est pas sans rappeler un mélange pulvérulent puisqu'elle est constituée d'un ensemble de cristaux et de bulles, dont les distributions de taille et les positions relatives sont la clé d'une qualité organoleptique optimale. **L'objectif principal de cette thématique était donc de voir comment relier des caractéristiques dimensionnelles et spatiales à l'approche classique des panels sensoriels.**

Le Chapitre 4 (troisième partie recherche) développe la recherche sur la mise en forme optimisée de poudres par actions mécaniques, avec le procédé d'enrobage en voie sèche. Elle est reliée à la mise en forme de comprimés pharmaceutiques par enrobage en voie liquide, mais cette activité de recherche ne sera pas décrite ici par choix arbitraire. Cette partie

## INTRODUCTION

correspond à ma dernière thématique historiquement développée avec deux projets Européens. Le premier appelé Biopowders RTN, qui s'est achevé en décembre 2008, sera décrit dans ce mémoire. Le deuxième projet intitulé Powtech ITN, vient de débiter et ne sera abordé que dans la partie "Conclusion générale et Perspectives". Il s'inscrit thématiquement dans la continuité du précédent projet.

La thématique de l'enrobage en voie sèche a pour objectif principal de mieux comprendre les interactions complexes entre le procédé, les propriétés des poudres utilisées et les propriétés d'usage désirées (améliorées ou créées).

Les axes développés jusqu'à présent ont été centrés sur :

- la caractérisation des procédés d'enrobage (**approche énergétique**)
- la caractérisation des particules enrobées (**force d'enrobage, taux de recouvrement**)
- l'étude du lien entre les poudres initiales, le procédé utilisé et les propriétés d'usage de la poudre composite obtenue (par exemple la **coulabilité**).

Un point commun à toutes ces thématiques est le levier technologique des techniques de caractérisation (du procédé ou du produit). Sans elles, il n'y a pas d'information et il est impossible de définir des modèles. Sans pouvoir caractériser au niveau micro ou macro, il est impensable de pouvoir comprendre les relations complexes entre le produit (phase liquide, pâteuse ou solide), le procédé et les propriétés d'usage, souhaitées par l'industriel. Ainsi, dans toutes les recherches menées depuis le départ, une part importante du travail a été dédiée à la compréhension, au développement et à l'adaptation de diverses techniques de caractérisation.

Finalement, dans la dernière partie "Conclusions et Perspectives", je donnerai un bilan synthétique de ces 14 années de recherche à l'Ecole des Mines d'Albi. Elles ont été très variées et très riches non seulement en développement scientifique ou conceptuel, mais également en rencontres humaines. Des pistes d'évolution seront énoncées qui permettront de visualiser mes envies sur les 14 prochaines années.

## **CHAPITRE 1 : Curriculum vitae et synthèse des travaux**



## **CHAPITRE 1 : Curriculum vitae et synthèse des travaux**

<b>1. Curriculum vitae .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Activités d'enseignement.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Activités de recherche .....</b>	<b>4</b>
<b>4. Contrats industriels à Albi depuis 1999 .....</b>	<b>6</b>
<b>5. Rapporteur d'articles à Albi depuis 1999 .....</b>	<b>6</b>
<b>6. Synthèses des derniers projets de recherche principaux .....</b>	<b>7</b>
<b>7. Liste des publications .....</b>	<b>11</b>

## 1. Curriculum vitae

### LECOQ Olivier

Né le 27 novembre 1968 à Liège, Belgique (nationalité belge)

Adresse professionnelle :

Centre de recherche RAPSODEE  
Ecole des Mines d'Albi  
Campus Jarlard  
81000 Albi

Tel. 05 63 49 30 69  
e-mail : lecoq@mines-albi.fr

### TITRES, DIPLÔMES ET FORMATION

---

- **DEUG** Sciences et Structure de la Matière, Université Paris Val de Marne, **1990**
- **Ingénieur** de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, **1993**
- Monitorat d'Initiation à l'Enseignement Supérieur l'U.T.Compiègne, **1994-1996**
- Diplôme d'Etudes Approfondies à l'U.T.Compiègne, **1994**
- **Thèse de doctorat** et **D.E.A.** à l'U.T.C. (allocataire MESR), **1997**  
Mention très honorable avec les félicitations du jury
- Inscrit sur les listes de qualification aux fonctions de Maître de Conférence en 62<sup>ème</sup> section en 1998.

### FONCTIONS

---

- Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'U.T.Compiègne **1997-1999**
- Depuis **1999** Maître Assistant au Centre RAPSODEE, Ecole des Mines d'Albi

#### Recherche :

- co-encadrement de thèses : 4 achevées, 1 débutée en 2012
- publications internationales à comité de lecture : 14 + 2 soumises
- communications : 24 avec actes
- un chapitre de livre (en cours)

#### Enseignement :

- un centaine d'heures/an de cours, TD, TP dans le domaine du Génie des Procédés et de la Technologie des Poudres : opérations unitaires, techniques d'analyse et génie particulaire.

#### Administrative :

- membre de la cellule sécurité du Centre Poudres et Procédés, **2002-2003**
- gestionnaire du budget fonctionnement de l'Equipe Cristallisation du Centre Poudres et Procédés, **2003-2005**
- **responsable opérationnel de l'Option Génie Pharmaceutique** du domaine Bio-Santé-Ingénierie depuis **2006**



## 2. Activités d'enseignement

Mes activités d'enseignement ont été développées pendant mon DEA et ma thèse à l'Université de Technologie de Compiègne : dans le cadre d'un **Monitorat d'Initiation à l'Enseignement Supérieur** (1994-1996) et dans le cadre d'un poste d' **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche** (1997-1999). Depuis septembre 1999, j'enseigne principalement à l'Ecole des Mines d'Albi dans la formation générale des élèves ingénieurs et apprentis et dans le cadre de l'Option Génie Pharmaceutique, dont je suis le responsable opérationnel depuis 2006.

Je participe à l'encadrement de divers TP et TD de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> année et d'Options, en relation avec ma formation d'ingénieur en génie des procédés et de ma formation à la recherche dans le domaine de la Technologie des Poudres : "Génie des particules", "Interactions Solide-Fluide", "Broyage", "Réacteurs Idéaux", "Techniques d'Analyse", "TP ASPEN", "TP Pilote" en lien avec l'Atelier Interuniversitaire de Génie des Procédés (AIGEP) de Toulouse-responsable du TP Atomisation et Evaporateur double effet.

J'assure la co-responsabilité du cours de "Séchage" de l'Option Pharmaceutique et pour la formation des apprentis, la responsabilité du Cours Modulaire "Réacteurs réels" en IFI 3 et pour la formation des apprentis, ainsi que celle du Cours Modulaire en IFI 3 "Opérations de Séparation Mécanique".

J'ai encadré :

### des cours

- Génie particulaire : 3h en 1999 (élèves d'option Bio-Industries)
- Séchage : 3h en 2000 (élèves d'option Energétique)

### des TP, TD

- TP Energétique et Transferts : conduction, rhéomètre, réacteur automatisé (15 - 30h/an) de 1999 à 2002 (élèves de 2<sup>ème</sup> année)
- Interactions Solide Fluide (6h/an) de 1999 à 2002 (élèves de 3<sup>ème</sup> année)
- TP Techniques d'analyse (20h/an) de 1999 à 2008 (élèves de 1<sup>ère</sup> année)
- Broyage : 7,5h en 2000 (élèves d'option Pharmaceutique)
- Réacteurs Idéaux : 4,5 de 2000 à 2005 (élèves de 1<sup>ère</sup> année)
- TP ASPEN (3-6h/an) de 2004 à 2005 (élèves de 3<sup>ème</sup> année)

### des projets d'étudiants

- Projet IFI3 avec Pierre Fabre (1999)

Actuellement, j'encadre :

### des cours, TD, TP

- Opérations de Séparation Mécanique (15h/an) depuis 2000 (élèves de 3<sup>ème</sup> année)
- Séchage (9h/an) depuis 2000 (Option Pharmaceutique, M2)
- Séchage (15h/an) depuis 2013 (Apprentis SIPHASS M1)
- Génie particulaire (10h/an) depuis 2000 (Eleves BSI, M2)
- Réacteurs Réels (12h/an) depuis 2006 (Eleves BSI, M1)

- Réacteurs Réels (18h/an) depuis 2012 (Apprentis SIPHASS M2)

des projets, stages

- 1 à 3 stages IUT ou Travail de Fin d'Etudes par an depuis 2000

•  
**A l'extérieur**

J'ai également pu organiser les formations suivantes :

- "Initiation à l'analyse d'image" avec la société ADCIS (2 jours, janvier 2002)
- "Traitement et analyse d'image" pour la société L'Oreal (2 jours, juillet 2002)
- "Initiation à l'analyse d'image" pour la société L'Oreal (2 jours, juillet 2004)

J'ai également pu donner les enseignements suivants :

- "Broyage des poudres" pour le DEA Pharmacotechnie, Université de Paris Sud, Châtenay-Malabry (2h/an de 1996 jusqu'en 2001)
- "Caractérisation des poudres, mise en forme et liens avec les propriétés d'usage" Formation intra-entreprise pour Archimex (3h/an entre 1999 et 2007)
- "High energy coating of engineered particles" Cours (2h) dans le cadre du projet *Biopowders*, University of Pannonia, Budapest 2007
- "Powder Technology and functionality" Cours et projet dirigé (5h) dans le cadre du projet *Powtech ITN*, Cork University 2012

### 3. Activités de recherche

A l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux

**Depuis mon arrivée en 1999 jusqu'à aujourd'hui, je me suis impliqué largement et principalement dans le développement de 3 nouvelles thématiques de recherche. Ces différents travaux m'ont amené à co-encadrer 4 thèses, 1 DEA, 7 stages et suivre différents contrats de recherche.**

**2011 - 2015** Responsable scientifique de la thématique "*Modification des propriétés de surface par méthodes innovantes*", dans le cadre du projet Européen "**Powtech ITN**" (Initial Training Network Marie Curie) intitulé "*Integrating research training in particle & powder technology to deliver efficient products with high functionality*".

Collaboration avec 19 sociétés industrielles et laboratoires académiques européens : The Swedish Institute for Food and Biotechnology, Delft University of Technology, Chalmers Technical University, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, ENITIAA Nantes, AgroParisTech, University of Pannonia, University of Greenwich, University College Cork, Institute of Surface Chemistry Sweeden, DSM Food Specialities, Nestlé Research Center Lausanne, Astra Zeneca Sweeden, UCB Pharma Belgique, GEA Niro Denmark, Trigon Hungary, Capsulae Nantes, Santa Maria AB Sweeden, GSK UK.

**Thèse de Fredj Kaouach** (INP Toulouse) démarrée en mars 2012

Control of end-use properties of powders by alternative coating

Directeur de thèse : Olivier Lecoq

Co-encadrement : Alain Chamayou

**2009 - 2012** Collaboration industrielle avec **Technologies Servier**, Orléans et le **Groupe de Chimie Analytique** de Paris Sud (Châtenay-Malabry)

**Thèse CIFRE de Claire Gendre** (Chimie Paris Sud, Université de Pharmacie de Châtenay Malabry) démarrée en 2009, soutenue le 12 décembre 2011 :  
Suivi du procédé de pelliculage par méthodes analytiques adaptées dans le cadre du PAT  
Directeur de thèse : Michel Baron

**2004 - 2008** Responsable scientifique de la thématique "*Contrôle des propriétés d'usage par broyage-enrobage, co-broyage et classification*", dans le cadre du projet Européen "**BioPowders**" (Research Training Network Marie Curie) intitulé : "*Research Training in Powder Technology for Competitive Manufacture of Food, Pharmaceutical, Nutraceutical and Biological Powders*".

Collaboration avec 12 laboratoires industriels et académiques européens : ENITIA Nantes, Ghent University, ENSIA Massy, Nestlé Germany, Wolfson Center, DSM, Delft University, Veszprem University, SIK Gothenburg, Amylum Tate & Lyle, POSTEC Tel-Tek and Cork University.

**Thèse de Serkan Ötles** (INP Toulouse) soutenue le 11 décembre 2008 :  
Modification of surface properties of biopowders by dry particle coating  
Directeur de thèse : John Dodds  
Co-encadrement : Alain Chamayou et Laurence Galet

**2001 - 2004** Collaboration industrielle avec le **Product Technology Center de Nestlé** à Beauvais

**Thèse CIFRE de Sébastien Le Rhun** (INP Lorraine) soutenue le 16 mars 2005 :  
Caractérisation de la structure et de la texture de la crème glacée par microscopie optique et microscopie électronique environnementale à balayage en vue de sa compréhension et de sa stabilité à l'échelle du procédé industriel  
Directeur de thèse : René David

**1999-2002** Développement d'une thématique de recherche innovante sur la caractérisation du mélange en cuve agitée dans les réacteurs de précipitation.

**Thèse de Ahmed Fall (INP Lorraine)** soutenue le 13 décembre 2002 :  
Etude de dispositifs originaux de mise en contact de courants liquides par fluorescence induite par laser  
Directeur de thèse : René David

**2002** Collaboration à la thématique sur l'élimination des charges électrostatiques au sein de la matière pulvérulente, avec la société **Valitec**

**DEA de Marouan El-Yakoubi** (Université de Perpignan) février-juillet 2002 :  
Développement d'un outil de caractérisation d'une distribution de charges électrostatiques dans un nuage de poudres  
Co-encadrement : Cendrine Gatumel et Alain De Ryck

Avant l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux

**J'ai eu l'occasion d'effectuer une thèse à Compiègne en participant à deux programmes de coopération, un français et un international. Ensuite, j'ai occupé un poste d'ATER pendant 2 ans, ce qui m'a permis, après ma thèse, de diversifier mes compétences dans le domaine de la technologie des Poudres.**

**1998-1999    Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'U.T.C.**

Domaines d'étude : test de broyabilité, granulation et triboélectricité.

Encadrement d'un DEA et d'un BTS sur l'"*Echange de charges électrostatiques de particules fines par impact sur cible*".

**1993-1998    Recherche doctorale à l'U.T.C. : Broyage de poudres par impact à jet d'air**

Cadre national : Action de Recherche Concertée CNRS-ADEME

Cadre international : International Fine Particle Research Institute (IFPRI)

#### **4. Principaux Contrats industriels à Albi depuis 1999**

Courtes durées :

- Flow Control Technologies, 1999 (1 jour, formation Visualisation)
- Robert Bosch, mai 2000 (diverses prestations caractérisation)
- Kodak, 2001 (caractérisation agitation)
- Pierre Fabre, octobre 2002 (visualisation MEB)
- Prestations diverses : Omya et Lallemand, 2002; Seva, Lacroix, Cezus, LabService et BioSerae, 2004; Tyrolit, Cezus, 2005

Longues durées :

- Valitec, 1999-2002 (collaboration thèse CIFRE et stage DEA)
- Nestlé, 2003-2005 (collaboration thèse CIFRE)
- Collaboration au développement de logiciels applicatifs : ADCIS (Aphelion®) 2003-2006, Dantec (FlowManager®) 1999-2002
- LabService, 2007 (3 mois, test d'impact)
- Technologies Servier, 2009-2011 (collaboration thèse CIFRE)

#### **5. Rapporteur d'articles à Albi depuis 1999**

J'ai été rapporteur d'articles dans des revues scientifiques internationales : The Canadian Journal of Chemical Engineering (2000), The Chemical Engineering Journal (2000), Powder Technology (3 en 2001, 5 en 2002, 3 en 2003, 3 en 2007, 1 en 2010, 2 en 2011, 1 en 2012), Materials Chemistry and Physics (2009, 2010), Chemical Engineering and Processing (2007).

## 6. Synthèses des derniers projets de recherche principaux

Suivi du procédé de pelliculage par méthodes analytiques adaptées dans le cadre du PAT  
( Process Analytical Technology )

Projet avec la société Technologies Servier 2009-2011

Collaboration avec Michel Baron

Thèse CIFRE de Claire Gendre - soutenue le 12 décembre 2011

### Contexte et objectifs de la thèse

Le service de développement galénique du groupe de recherche SERVIER a entrepris d'évaluer la mise en place d'outils PAT pour le suivi de l'opération de pelliculage aqueux et de curing in-line. Les objectifs généraux de la thèse sont, grâce à l'installation de sondes au cœur des procédés, de pouvoir maîtriser le dépôt polymère et le curing en temps réel et en ligne et ainsi prédire le profil de dissolution associé.

### Résumé

La mise en place de la démarche PAT (*Process Analytical Technology*), initiée par la FDA (*Food and Drug Administration*) s'est développée au cours de ces dernières années, au sein de l'industrie pharmaceutique. Grâce à des contrôles en continu au cœur des procédés de fabrication, elle permet une meilleure compréhension et une maîtrise de la formulation et du procédé, afin d'assurer la qualité finale des médicaments.

A travers ce travail, nous avons mis en place un suivi en temps réel, par spectroscopie proche infrarouge, d'une opération d'enrobage suite à l'intégration d'une sonde à l'intérieur d'une turbine d'enrobage. La quantité d'enrobage, déterminée par une simple et rapide pesée mais néanmoins soumise à la variabilité de la masse des comprimés nus, ainsi que l'épaisseur du film, obtenue avec précision par imagerie térahertz ont servi de valeurs de référence pour calibrer l'information spectrale. Dans les deux cas, ces deux attributs qualité critiques ont été prédits avec de faibles erreurs de prédiction, qui se sont révélées être similaires. Par ailleurs, la prédiction en temps réel des propriétés de dissolution de comprimés prêts à être libérés, à partir de spectres acquis *in-line*, a permis de déterminer l'arrêt optimal de l'opération d'enrobage.

Suite à un enrobage réalisé à partir d'une dispersion aqueuse de polymère une étape supplémentaire de traitement thermique ou *curing* est généralement nécessaire afin de stabiliser le film d'enrobage. Un travail de caractérisation mené à partir de techniques innovantes a permis d'apporter un nouvel éclairage sur la compréhension des phénomènes impliqués dans la formation du film au cours du *curing*. La caractérisation approfondie de la structure d'enrobage de comprimés soumis à un *curing* en turbine (conditions dynamiques) a mis en évidence la diminution de la porosité, couplée à l'évaporation de l'eau et à une meilleure organisation des chaînes de polymère au cours du *curing*. L'étude de comprimés soumis à un *curing* de référence en étuve durant 24 h (conditions statiques) a confirmé l'obtention d'un film stable après 4 h de *curing* dynamique. De nouveaux phénomènes, indépendant du *curing*, liés à la cristallisation et à la migration de l'alcool cétylique, couplée à la migration du lauryl sulfate de sodium, au sein de la couche d'enrobage ont été détectés au cours de la conservation des comprimés enrobés.

**Mots clés :** enrobage, spectroscopie proche infrarouge, *curing*, *Process Analytical Technology*.

## Modification des propriétés de surface de bio-poudres par broyage-enrobage

Projet Européen Marie-Curie RTN *Biopowders* 2004-2008  
Collaboration avec John Dodds, Alain Chamayou et Laurence Galet  
**Thèse de Serkan ÖTLES** - soutenue le 11 décembre 2008

---

### **Le projet Européen Marie Curie RTN Biopowders**

Il est intitulé "Comment concevoir et produire de manière compétitive des poudres alimentaires, pharmaceutiques, nutraceutiques ou biologiques. Etude de l'amélioration de la production et du contrôle des propriétés des poudres." L'objectif général du projet regroupant 14 laboratoires de recherche académiques et industriels est de former un réseau de connaissance et de transfert de connaissance afin de mieux cerner les problématiques dans le domaine de la production contrôlée de "bio-poudres".

### **Résumé**

L'enrobage des poudres est un procédé important dans le monde industriel. Ce procédé consiste en la modification des propriétés de surface et/ou des propriétés fonctionnelles de poudre qui ne possède pas ces propriétés initialement. La modification de la surface des particules peut être effectuée par enrobage en voie humide ou sèche. Cependant, l'enrobage humide devient de moins en moins souhaitable en raison de préoccupations environnementales due au rejet de COV. Ainsi, l'enrobage à sec paraît être la technologie alternative adaptée pour éviter les inconvénients précédents tout en ayant des avantages tels qu'un faible temps de traitement, un faible coût énergétique ou encore d'être plus respectueux de l'environnement.

L'enrobage à sec met en avant trois termes importants : le couple de poudre, le procédé et les propriétés d'usage des particules composites. L'objectif de cette étude est d'améliorer la connaissance fondamentale du procédé d'enrobage à sec pour mieux comprendre les interactions entre ces termes et aussi de classer les critères qui affectent les propriétés d'usage des particules composées. Dans ce travail, deux différents couples modèles ont été traités avec différents équipements et les propriétés d'usage des particules ainsi obtenues ont été étudiées grâce à des techniques de caractérisation diverses. Dans la première partie de ce travail, nous avons d'une part, étudié le procédé et les conditions opératoires qui influencent le phénomène d'enrobage et d'autre part développé la technique AFM pour obtenir des informations sur la nature de l'enrobage effectué. La seconde partie quant à elle, traite de l'influence de la taille des particules hôtes et invitées sur les propriétés d'usage.

### **Mots Clés**

Biopoudres, Enrobage à Sec, Particules Composées, Solidité d'enrobage, Microscopie de Force Atomique

### **Collaboration industrielle connexe**

Seppic

### **Suite de la thèse**

Un projet Européen Marie-Curie "Powtech ITN" a été accepté et a démarré en 2011.

Caractérisation de la structure de la crème glacée  
par analyse d'image en microscopie électronique  
et relation avec la texture déterminée par analyse sensorielle

Projet avec la société Nestlé, PTC Beauvais 2003-2005

Collaboration avec René David

**Thèse CIFRE de Sébastien Le Rhun - soutenue le 16 mars 2005**

---

### **Introduction**

La crème glacée est un produit laitier surgelé, préparé en réalisant de façon simultanée la congélation et l'aération par battage d'un "mix" pasteurisé et homogénéisé. La structure physique de la crème glacée est un système physico-chimique complexe, car c'est une émulsion (huile dans eau) foisonnée. Ainsi, des bulles d'air sont dispersées dans une phase continue liquide, incrustée de cristaux de glace. Cette phase liquide contient aussi des globules gras partiellement cristallisés, des protéines de lait, des stabilisants, des émulsifiants, ainsi que des sucres et des sels. Le produit final constitue donc un système multiphasique : air, liquide et solide.

### **Objectifs**

Les propriétés organoleptiques de la crème glacée, comme tout produit alimentaire, sont fortement liées à sa structure, elle-même directement influencée par les différents ingrédients et les étapes du procédé de fabrication. L'objectif à long terme de la recherche est de pouvoir élaborer un produit avec des propriétés sensorielles définies simplement en contrôlant les conditions opératoires et la "recette".

- Mettre au point une méthode de caractérisation quantitative de la structure de la crème glacée par Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEBE) et analyse d'image.
- Définir les relations entre les conditions opératoires et paramètres structuraux.
- Trouver les corrélations entre les paramètres structuraux quantitatifs issus de l'analyse d'images et les attributs organoleptiques déterminés par analyse sensorielle.

### **Résultats de la thèse**

- Mise au point d'une méthode de caractérisation quantitative de la structure de la crème glacée par Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEBE) et analyse d'image.
- Définition de relations entre les conditions opératoires et paramètres structuraux.
- Définition de corrélations entre les paramètres structuraux quantitatifs issus de l'analyse d'images et les attributs organoleptiques déterminés par analyse sensorielle.

En conclusion de l'étude des résultats, on peut dire que ce sont les paramètres de nombre et de taille des particules qui régissent l'ensemble des relations entre la structure et la texture sensorielle. Nous constatons également que c'est la température du freezer du procédé de fabrication qui prédomine dans les influences sur la structure et la texture, ce qui était attendu.

Etude de dispositifs originaux de mise en contact de courants  
liquides par fluorescence induite par laser

Thèse EMAC

Collaboration avec René David

Thèse de Ahmed Fall - soutenue le 13 décembre 2002

---

**Contexte**

Beaucoup de particules solides produites par précipitation dans le milieu industriel le sont en suspension dans des cuves agitées mécaniquement, des mélangeurs statiques ou à jets dans lesquels aboutissent deux courants liquides (ou suspensions diluées contenant des germes) qu'on s'efforce de mettre au contact dans des conditions industriellement plus ou moins bien contrôlées. Une des première étapes de la précipitation est la mise en contact et le mélange de deux solutions réactives. Ces solutions réagissent quasi instantanément pour donner un produit peu soluble dans le solvant. L'efficacité de la mise en contact et du mélange des réactifs joue un rôle déterminant sur la distribution locale de la sursaturation et donc conditionne les propriétés des cristaux précipités. Dès lors, se pose la nécessité de maîtriser les conditions de mélange et l'hydrodynamique dans les réacteurs de précipitation. Pour répondre à ces exigences, les précipiteurs industriels doivent pouvoir engendrer des germes dans une zone de nucléation limitée, puis les faire croître dans une autre zone où la sursaturation peut être assez faible.

**Bilan de la thèse**

Un appareillage P.L.I.F. de mesure et caractérisation de fluctuations de concentration a été mis en place et développé au sein du Centre Poudres et Procédés.

La méthode utilisée est non intrusive et basée sur la visualisation de la fluorescence de substances organiques induite par plan laser (P.L.I.F.) et couplée à l'analyse d'images. Sa validation a été obtenue, en traçage en phase liquide, sur la cartographie des champs de concentration instantanée et moyenne, de variance temporelle, de l'indice de mélange et de la fraction moyenne provenant d'un jet d'alimentation. Elle a ensuite été appliquée dans le cas où le fluide est tracé par un traceur solide en suspension.

Cet appareillage a été appliqué à l'étude de nouveaux dispositifs de mise en contact et de mélange de courants de fluides miscibles.

Un modèle de mélangeage de deux fluides miscibles a été proposé pour simuler le mélange des deux réactifs en précipitation ionique.

L'ensemble de ces résultats a permis, de vérifier en accord avec la littérature la corrélation entre la variance temporelle, dans le cas du mélange en continu de deux jets séparés avec traceurs inertes, et la taille moyenne des cristaux, dans le cas d'une précipitation ionique semi-fermée simple jet. La cartographie de la sursaturation et du flux de nucléation a été obtenue dans le cas de deux jets séparés. Cependant, seule la carte des sursaturations a été établie dans le cas des jets partiellement pré-mélangés.

**Collaboration industrielle connexe**

Kodak



## 7. Liste des publications

### 14 PUBLICATIONS INTERNATIONALES (+2 submitted)

**Gendre C., Genty M., Fayard B., Tfayli A., Boiret M., Lecoq O., Baron M., Chaminade P., Péan J.M.**

*Comparative study of static curing versus dynamic curing on tablet coating structures*  
International Journal of Pharmaceutics (2013) submitted

**Kaouach F., Chamayou A., Lecoq, O.**

*Dry coating process characterization*  
Advanced Powder Technology (2013) submitted

**Gendre C., Genty M., da Silva J.C., Tfayli A., Boiret M., Lecoq O., Baron M., Chaminade P., Péan J.M.**

*Comprehensive study of dynamic curing effect on tablet coating structure*  
European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 81 (2012) 657-665

**Gendre C., Boiret M., Genty M., Chaminade P., Péan J.M.**

*Real-time predictions of drug release and end point detection of a coating operation by in-line near infrared measurements*  
International Journal of Pharmaceutics 421 (2011) 237-243

**Gendre C., Genty M., Boiret M., Julien M., Meunier L., Lecoq O., Baron M., Chaminade P., Péan J.M.**

*Development of a Process Analytical Technology (PAT) for in-line monitoring of film thickness and mass of coating materials during a pan coating operation*  
European Journal of Pharmaceutical Sciences 43 (2011) 244-250

**Lecoq O., Chamayou A., Dodds J., Guigon P.**

*Application of a simplifying model to the breakage of different materials in an air jet mill*  
International Journal of Mineral Processing 99 (2011) 11-16

**Lecoq O., Galet. L., Chamayou A.**

*High energy dry coating mixing : elements on velocities, temperatures and melting*  
Advanced Powder Technology 22 (2011) 184-189

**Ötles, S., Lecoq, O. and Dodds, J. A.**

*Dry Particle High Coating of Biopowders: an energy approach*  
Powder Technology 208 (2010) 378-382

**Ötles, S., Lecoq, O. and Dodds, J. A.**

*Dry Particle High-Impact Coating of Biopowders: Coating Strength*  
Particulate Science and Technology, 27:4 (2009) 352-361

**David R., Fall A., Lecoq O.**

*Derivation of supersaturation and nucleation flux during precipitation from the mixing pattern of an inert tracer in the same device : case of partially premixed feed streams*  
Chem Eng Sci Vol. 58, Issue 22 (2003) 5079-5085

**Lecoq O., Chouteau N., Mebtoul M., Large J.-F., Guigon P.**

*Fragmentation by high velocity impact on a target: a material grindability test*  
Powder Technology, 133, 1-3 (2003) 113-124

**David R., Fall A., Lecoq O.**

*Derivation of supersaturation and nucleation flux during precipitation from the mixing pattern of an inert tracer in the same device : case of unmixed feed streams*  
Chem Eng Sci Vol. 58, Issue 13 (2003) 2883-2891

**Fall A., Lecoq O., David R.**

*Derivation of supersaturation and nucleation flux in a stirred tank from tracer concentration measurements by P.L.I.F.*  
Chem Eng Technol 26 (2003) 3, 322-324

**Fall A., Lecoq O., David R.**

*Characterization of mixing in a stirred tank by planar laser induced fluorescence (P.L.I.F.)*  
Chemical Engineering Research & Design 79, A8 (2001) 876-882.

**Lecoq O., Guigon P., Pons M.-N.**

*A grindability test to study the influence of the material processing on the impact behaviour.*  
Powder Technology, 105, 1-3 (1999) 21-29.

**Lecoq O., Guigon P., Large J.-F.**

*Test d'impact à grandes vitesses : broyabilité de matériaux pulvérulents*  
Mines et Carrières, Les Techniques I/1998, pp 48-54.

### 30 COMMUNICATIONS INTERNATIONALES AVEC ACTES, SANS ACTES\*

**Otles S., Chamayou A., Lecoq O.**

*Dry coating process characterization*  
International Congress on Particle Technology PARTEC2013, 23–25 April 2013, Nuremberg, Germany.

**Michrafy A., Oulahna D., Lecoq O.**

*Analyse expérimentale de délaminage de comprimés bi-couches*  
7<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres (STP2012), 4–6 Juillet 2012, Toulouse

**\*Kaouach F., Lecoq O., Galet. L., Chamayou A.**

*Surface characterization of dried coated particles*  
7<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres (STP2012), 4–6 Juillet 2012, Toulouse

**Lecoq O., Galet. L., Chamayou A.**

*High energy dry coating mixing : some hydrodynamic elements*  
6<sup>th</sup> World Congress on Particle Technology (WCPT6), 26–29 April 2010, Nuremberg

**Claire Gendre, Muriel Genty, Marc Julien, Loïc Meunier, Mathieu Boiret, Olivier Lecoq, Michel Baron, Jean-Manuel Péan, Pierre Chaminade**

*Process analytical technology: monitoring of aqueous polymer coating by off-line and in-line near infrared measurements*

7<sup>th</sup> World Meeting on Pharmaceutics, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, 8-11 mars 2010, Malta

**Lecoq O., Chamayou A., Dodds J., Guigon P.**

*Application of a simplifying model to the breakage of different materials in an air jet mill*

12th European Symposium on Comminution and Classification (ESCC 2009), 15-18 September 2009, Dipoli, Finland

**Otles S., Lecoq O., Dodds J.**

*Adhesive forces evaluation in dry particle coating*

XIIème congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP2009), 4-16 octobre 2009, Marseilles. Publié in Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98, 2009. ISBN: 2-910239-72-1

**\*Claire Gendre, Muriel Genty, Olivier Lecoq, Michel Baron, Pierre Chaminade, Jean-Manuel Péan**

*Process Analytical Technology: Real-time monitoring of tablet coating and curing processes by Near-Infrared Spectroscopy*

ULLA Summer School, June 26 – July 4 2009, Copenhagen, Denmark

**\*Claire Gendre, Muriel Genty, Olivier Lecoq, Michel Baron, Pierre Chaminade, Jean-Manuel Péan**

*Process Analytical Technology: real-time monitoring of tablet coating process by Near-Infrared Spectroscopy*

The Second French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (FRONTIER-2009), 29 November – 3 December 2009, Sendai, Japan

**Otles S., Lecoq O., Dodds J.**

*Dry particle high mixing coating of biopowders : an energy approach*

Colloque Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés (STP&MF2009), 27-29 mai 2009, Montpellier. ISBN: 978-2-952814010

**Otles S., Lecoq O., Chamayou A., Galet L., Dodds J.A.D.**

*Adhesive forces and surface modification in dry particle coating*

Particulate Systems Analysis 2008 (PSA2008), 2-4 September 2008, Stratford upon Avon, UK

**Otles S., Lecoq O., Chamayou A., Galet L., Dodds J.A.D.**

*Dry Particle High-Impact Coating of Biopowders: Coating Strength*

International Symposium Reliable Flow of Particulate Solids IV (RELPOWFLO IV) 10-12 June 2008, Tromsø, Norway

**\*Otles S., Lecoq O., Chamayou A., Galet L., Dodds J.A.D.**

*Flowability Improvement of Biopowders by Dry Particle High Impact Coating*

International Congress on Particle Technology PARTEC2007, 27-29 March 2007, Nuremberg, Germany.

**A. Chamayou, O. Lecoq, L. Galet, J. Dodds**

*Grinding and formulation: from size reduction to end use properties*

Conference on Mineral Processing, February 6-7 2007, Lulea.

**\*S. Le Rhun, O. Lecoq, R. David, M. Puaud, J. Ferrand, H. Wille, M. Parmentier**  
Structure characterisation of complex food products at negative temperatures using ESEM Particulate Systems Analysis 2003 (PSA2003), 10–12 September 2003, Harrogate, UK

**Fall A., Lecoq O., David R.**

Application of plif-technique to characterize the mixing of miscible liquid flows in two innovative contact devices: A 90°-impinging-jet and a sheathed feed mixer  
11<sup>th</sup> European Conference on Mixing, 15–17 October 2003, Bamberg, Germany

**Fall A., Lecoq O., David R.**

Utilisation de traceurs solides en cuve agitée avec visualisation par fluorescence induite par plan laser (P.L.I.F.)  
IX<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP2003), 9–11 septembre 2003, Saint Nazaire. ISBN: 2-910239-64-0.

**John Dodds, Alain Chamayou, Olivier Lecoq**

What Happens When You Hit Particles  
4<sup>th</sup> International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, 27–30 May 2003, Budapest, Hungary.

**Fall A., Lecoq O., David R.**

Derivation of supersaturation and nucleation flux in a stirred tank from tracer concentration measurements by P.L.I.F.  
15<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, 15–18 septembre 2002, Sorrento, Italy.

**Fall A., Lecoq O., David R.**

Variation of the feed location and impeller speed in a stirred tank using planar laser induced fluorescence (P.L.I.F.)  
Tracer 2, 29–31 mai 2001, Nancy

**Fall A., Lecoq O., David R.**

Characterization of mixing in a stirred tank by planar laser induced fluorescence (P.L.I.F.)  
4<sup>th</sup> International Symposium on Mixing in Industrial Processes, 14–16 mai 2001, Toulouse

**Lecoq O., Guigon P., Pons M.-N.**

A grindability test to study the influence of the material processing on the impact behaviour.  
9<sup>th</sup> European Symposium on Comminution, 8–10 septembre 1998, Albi.

**Pons M.N., Belaroui K., Vivier H., Lecoq O., Guigon P.**

Characterization of hydrargillite particles in relation with their grindability.  
World Congress on Powder Technology, 6–9 July 1998, Brighton, UK.. ISBN: 0852954018.

**Lecoq O., Guigon P.**

Test d'impact de matériaux granulaires sur cible  
2<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres, 3–5 mars 1998, Lyon.

**Lecoq O., Guigon P., Le Bolay N., Frances C., Belaroui K., Pons M-N.**

Caractérisation des propriétés granulométriques et morphologiques de solides au cours du broyage : influence du mode de contrainte.  
Sixième Congrès Français de Génie des Procédés, 24–26 septembre 1997, Paris. Publié in Récents Progrès en Génie des Procédés, 11 (54) 67-72 (1997). ISBN 2-910239-28-4.

**Lecoq O., Pons M-N, Guigon P., Large J-F.**

Experimental study of high velocity impact. Influence of the material processing on the grindability.

12<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA '96) 25–30 August 1996, Praha.

**Rolland T., Pons M.N., Vivier H., Thomas A., Guigon P., Lecoq O.**

Quantitative analysis of particle shape during grinding : application to hydrargillite.

5<sup>th</sup> World Congress Chemical Engineering, 14–18 July 1996, San Diego. 2nd International particle technology forum, American Institute Of Chemical Engineers, 1996, vol. 5. - 748 p.

**Lecoq O., Mebtoul M., Guigon P.**

Test de caractérisation de la broyabilité de différents matériaux granulaires.

Colloque sur les Procédés de Broyage, 14–15 février 1996, Toulouse. Publié in Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 10 (45) 31-36 (1996). ISBN 2-910239-19-5.

**Lecoq O., Chouteau N., Mebtoul M., Guigon P.**

Utilisation d'un test d'impact pour caractériser la broyabilité de matériaux.

XVII<sup>ème</sup> Conférence Internationale des Industries de Procédés, Interchimie 4–8 décembre 1995, Paris Nord Villepinte.

**Lecoq O., Chouteau N., Mebtoul M., Large J-F., Guigon P.**

Etude de la fragmentation de particules de natures différentes par impact sur une cible.

Cinquième Congrès Français de Génie des Procédés, Lyon, septembre 1995, Lyon. Publié in Récents Progrès en Génie des Procédés, 9 (41) 101-106 (1995). ISBN 2-910239-15-2.

## **LIVRES, RAPPORTS ET MEMOIRES**

Chapitre "*Comminution*" du livre "*Particle and Powder Technology for process engineers and technologists*". Publisher: Springer. En préparation (suite du projet Biopowders).

**Fitzpatrick John (coordinator). Dodds John, Meesters Gabrie (editors).**

Rapports intermédiaires du projet de l'International Fine Particule Institute

*"An experimental study of a jet of particles impacting on a target and by air jet milling"*.

Réunions annuelles pour l'IFPRI à Urbana (USA) 1995, Nancy (France) 1996 et Brighton (UK) 1998.

**Lecoq Olivier, Guigon Pierre, Pons Marie-Noëlle, Thomas Alain, Dodds John**

Rapport final du projet de l'International Fine Particule Institute 1994-1998 (FRR 27-06)

*"An experimental study of a jet of particles impacting on a target and by air jet milling"*.

**Lecoq Olivier, Guigon Pierre, Pons Marie-Noëlle, Thomas Alain, Dodds John**

Mémoire de thèse : Université de Technologie de Compiègne, décembre 1997.

*"Etude de la broyabilité de différents matériaux pulvérulents à l'aide d'un test d'impact à jet d'air"*.

**Lecoq Olivier**

Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies : Université de Technologie de Compiègne, septembre 1994.

*"Mécanismes de broyage"*.

**Lecoq Olivier**

Rapports d'activité pour le programme ECOTECH "Modélisation du broyage"

*"Etude des phénomènes élémentaires de broyage dans un broyeur à jets d'air"*.

**Guigon P., Mebtoul M., Chouteau N., Lecoq O. 1994.**

**Guigon P., Lecoq O., Chouteau N. 1995.**

Rapports des congrès semestriels de la division : "Les journées scientifiques de la Division Technologie des Poudres et Suspensions". Université de Technologie de Compiègne.

*"Mécanisme de broyage : étude de l'impact de particules plastiques"*. Décembre **1993**.

*"Etude de l'impact de billes de verre"*. Juin **1994**.

*"Etude de l'impact de particules de polymère"*. Décembre **1994**.

*"Etude de la fragmentation de polyamide 11 par collision de jets"*. Juin **1995**.

*"Impacts à grandes vitesses. Influence du procédé de fabrication"*. Décembre **1995**.

*"Etude expérimentale de l'impact à grandes vitesses de la pyrophyllite"*. Juin **1996**.

*"Autosimilarité pour l'impact d'alumines"*. Décembre **1996**.

*"Détermination de taille de particules"*. Juin **1997**.

*"Approche mathématique du broyage"*. Décembre **1997**.

*"Utilisation d'un granulomètre en ligne"*. Juin **1998**.

*"Electricité statique"*. Décembre **1998**.

## DIVERS

**Fall A., Lecoq O., David R**

"Determining precipitation quality in stirred-tank precipitators by Planar-LIF methodology and image analysis of instant concentration fields"

<http://www.dantecmt.com/Applications/Index.html> Mars **2003**

Archivé à l'adresse suivante :

[http://web.archive.org/web/20030419115345/www.dantecmt.com/Applications/Mixing/plif\\_stirred-tank/Index.html](http://web.archive.org/web/20030419115345/www.dantecmt.com/Applications/Mixing/plif_stirred-tank/Index.html).

## **CHAPITRE 2 : Forme liquide (PLIF)**





## CHAPITRE 2 : Forme liquide (PLIF)

<b>1. Introduction et problématique.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Mise en place d'un montage original et innovant.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. La technique de fluorescence induite par plan laser.....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Principe.....	4
2.2.2. Mode opératoire .....	4
2.2.3. Dispositif expérimental .....	5
2.2.4. Résultats représentatifs .....	6
<b>3. Développements théoriques des grandeurs caractéristiques du mélange .....</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Indice de mélange.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2. Sursaturation moyenne et flux de nucléation en précipitation.....</b>	<b>12</b>
3.2.1. Cas d'un réacteur alimenté en continu par deux jets séparés .....	12
3.2.2. Cas d'un réacteur alimenté en continu par deux jets partiellement pré-mélangés..	14
<b>4. Exemples d'application .....</b>	<b>15</b>
4.1.1. Influence des conditions opératoires .....	15
4.1.2. Comparaison de différentes stratégies de mélange .....	16
4.1.3. De la visualisation à la phénoménologie .....	16
<b>5. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>19</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>21</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>22</b>

## **1. Introduction et problématique**

La précipitation est un procédé très répandu dans la production de composés solides organiques ou minéraux. La problématique générale s'insère donc dans le même domaine que celui développé au cours de ma thèse : celui de la technologie des poudres au niveau de l'étape de génération.

Dans le milieu industriel, les particules solides produites par précipitation le sont en suspension dans des cuves agitées mécaniquement, des mélangeurs statiques ou à jets dans lesquels aboutissent deux courants liquides (ou suspensions diluées contenant des germes) qu'on s'efforce de mettre au contact dans des conditions industrielles relativement bien contrôlées.

La première étape de la précipitation est la mise en contact par le mélange de deux solutions réactives. Ces solutions réagissent quasi instantanément pour donner un produit peu soluble dans le solvant. En fonction des conditions de mélange (dispositif de mélange, débits, concentration), l'industriel pourra contrôler la distribution de taille des cristaux produits. Il peut par exemple chercher à obtenir des gros cristaux de taille semblable, facile à laver et à filtrer. Plus précisément, l'efficacité de la mise en contact et du mélange des réactifs joue un rôle déterminant sur la distribution locale de la sursaturation et donc conditionne les propriétés des cristaux précipités.

Dès lors, se pose la nécessité de maîtriser les conditions de mélange et l'hydrodynamique dans les réacteurs de précipitation. Pour répondre à ces exigences, les précipiteurs industriels doivent pouvoir engendrer des germes dans une zone de nucléation limitée, puis les faire croître dans une autre zone où la sursaturation peut être assez faible.

Pour répondre à la problématique industrielle précédente, une thèse a été lancée en 1999, sous l'impulsion de René David au sein du Centre Poudres et Procédés (Centre RAPSODEE de l'époque). L'objectif était de mettre en place un appareillage de mesure et caractérisation de fluctuations de concentration par visualisation. La mise en place de la technique ainsi que la mise au point de la méthodologie d'analyse des résultats et le développement des modèles de

mélangeage ont constitué la majeure partie de la thèse d'Ahmed Fall de 1999 jusqu'à décembre 2002. Le but de ce chapitre est de donner une synthèse de ces travaux et des écrits qui en ont découlés, il ne rappellera donc que les éléments clés de la démarche et les résultats majeurs. Le lecteur intéressé pourra trouver plus d'informations détaillées dans le rapport de thèse très complet et les 4 publications internationales du travail d'Ahmed Fall.

L'articulation du chapitre 2 reposera sur une introduction sur la PLIF, puis une première partie descriptive de la technique développée à Albi. Ensuite une deuxième partie présentera les résultats types d'utilisation de la technique. Une troisième partie montrera les développements conceptuels associés.

## **2. Mise en place d'un montage original et innovant**

### **2.1. Introduction**

La visualisation du mélange peut contribuer à optimiser la géométrie des mélangeurs, les débits d'alimentation ou la position et la forme des injecteurs. De plus, elle permet une meilleure compréhension du phénomène en mettant en évidence la structure du mouvement.

La technique de fluorescence induite par plan laser (P.L.I.F. pour Planar Laser Induced Fluorescence) est une méthode non intrusive et simple à mettre en œuvre en laboratoire (Van Cruyningen et al.[1990], Mahouast [1991], Houcine et al. [1996], Marcant et al. [1997]). Elle est basée sur la visualisation de la fluorescence de substances organiques induite par plan laser, couplée à l'analyse d'images. Son originalité par rapport à des travaux antérieurs (Houcine et al. [1996], Marcant et al. [1997], Mahouast [1991]) réside, d'une part, dans le fait que le plan laser est très mince (jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ ), d'autre part, dans la sensibilité de la caméra utilisée et enfin dans les outils d'analyse de l'image mis en jeu.

Le modèle de mélangeage retenu utilise les propriétés de fluorescence d'une solution que l'on mélange avec de l'eau dans un mélangeur à parois transparentes, coupé par un plan laser. En effet, le mélange des deux traceurs est, aux premiers instants, similaire au mélange des deux réactifs en précipitation ionique. En fait, dans les premières secondes du mélange, il n'y a pas de consommation significative des réactifs, David et al. [1994], puisque les échelles de temps de la nucléation sont très faibles par rapport à celles de la croissance cristalline. Ainsi, le mélange en précipitation ionique peut être caractérisé en suivant le mélange de deux traceurs

inertes, ou encore celui d'un traceur unique en solution et du solvant seul, injectés par deux alimentations séparées.

## 2.2. La technique de fluorescence induite par plan laser

### 2.2.1. Principe

La méthode utilisée ici est fondée sur le fait que certaines molécules organiques, en solution, excitées par des rayons laser présentent un phénomène de fluorescence dont l'intensité est, dans le domaine des faibles concentrations, proportionnelle à la concentration et à la puissance de la source lumineuse incidente. Émise sur une longueur d'onde supérieure à celle du laser, la lumière de fluorescence est filtrée et captée par une caméra.

Le traceur utilisé est de la rhodamine B. Elle ne subit pas de blanchiment sous l'effet du laser. L'influence de la température sur la fluorescence de la rhodamine B est maîtrisée par le contrôle de la température au cours des expériences.

### 2.2.2. Mode opératoire

Dans le cas d'une nappe laser divergente, la concentration locale instantanée du traceur en fonction du niveau de gris de l'image corrigée par le niveau de gris du bruit de fond vaut (Houcine et al. [1996]):

$$C(x, y, t) = \frac{NG(x, y, t) - \overline{NG_{ob}(x, y)}}{NG_{Cmp}(x, y) - \overline{NG_{ob}(x, y)}} C_{mp} \quad (2 - 1)$$

Avec les cas suivants :

- Cuve remplie avec de l'eau pure :	images de l'obscurité	$NG_{ob}(x, y, t)$
- Cuve remplie avec une solution homogène du traceur :	images de mélange parfait	$NG_{Cmp}(x, y, t)$
- Cuve alimentée en continu :	images de mélange	$NG(x, y, t)$

### 2.2.3. Dispositif expérimental

L'installation est représentée sur les Figure 2- 1 et Figure 2- 2. Le mélangeur est constitué d'une cuve cylindrique (altuglas) munie de quatre chicanes et d'une turbine de Rushton. Les autres dimensions du réacteur sont données sur la Figure 2- 3. Le dispositif optique est constitué d'un laser à diode émettant un faisceau de longueur d'onde centrée sur de 520 nm (puissance 2 W). En traversant le diaphragme, le faisceau laser est focalisé par un miroir puis étalé à l'aide d'une lentille de Powell pour donner une nappe d'une centaine de micromètres d'épaisseur. Une caméra CCD (à diodes photosensibles en matrice) équipée d'un filtre passe-haut permet de prendre les images à raison de 9 images par seconde et un temps d'obturation de 35 ms. Cette caméra permet d'accéder à des résolutions dans le plan très importantes (jusqu'à une dizaine de micromètres), puisqu'elle fournit des images de 1280×1024 pixels qui sont codées sur 65536 niveaux de gris (16bits).

La cuve est alimentée en continu avec deux jets *A* et *B* : un de solution de rhodamine à 40 µg/l et un de l'eau pure. Les deux débits d'alimentations sont égaux  $Q_A=Q_B= 1.45$  l/mn.

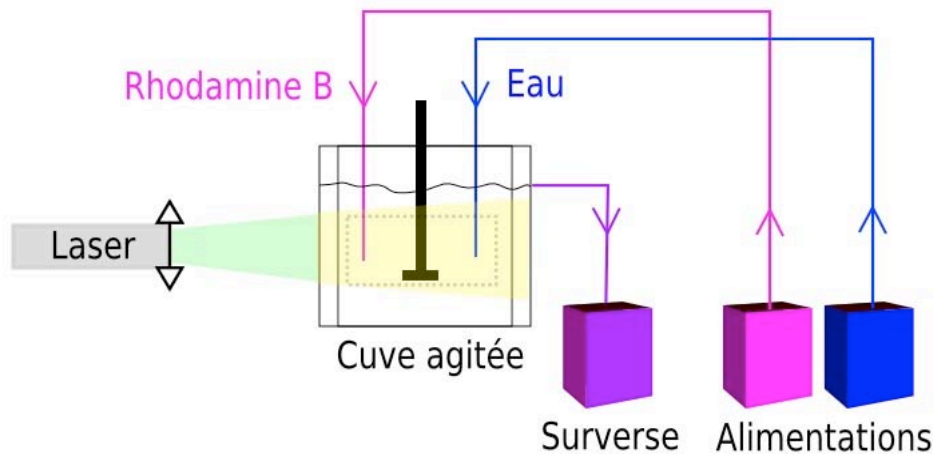


Figure 2- 1 : Schéma de principe du dispositif expérimental mis en place  
Zone visualisée : rectangle pointillé

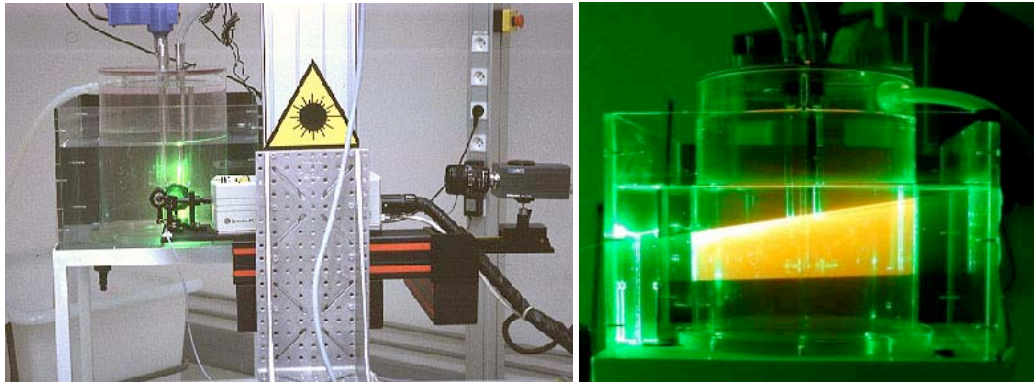


Figure 2- 2: Photos du dispositif expérimental mis en place

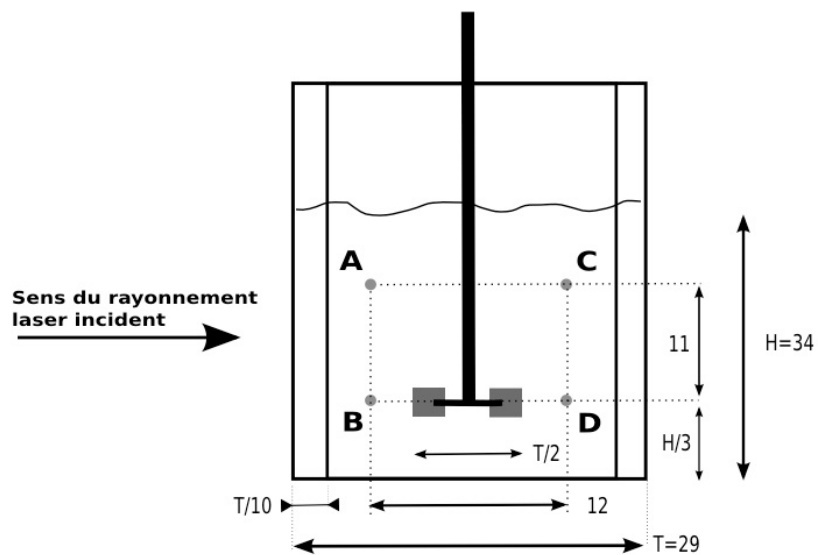
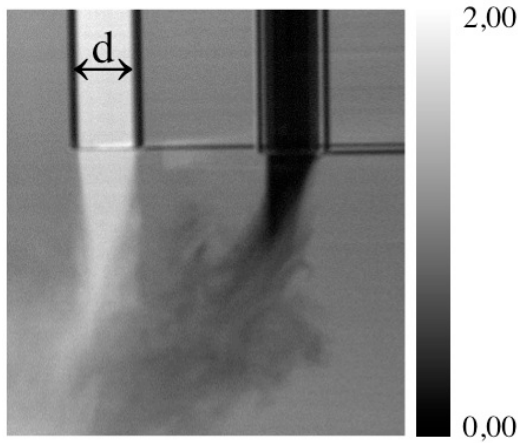


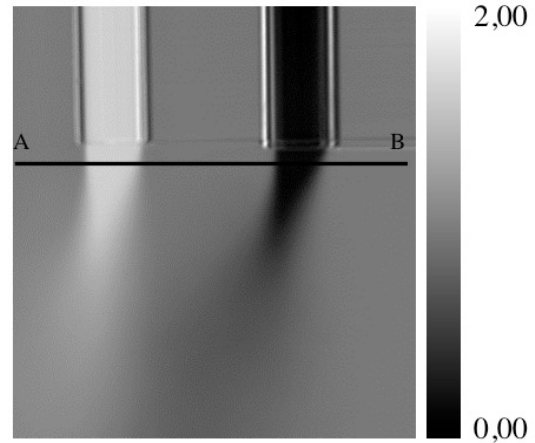
Figure 2- 3 : Cuve de mélange expérimentale montrant les positions A,B,C et D étudiées (unités : cm)

#### 2.2.4. Résultats représentatifs

Les valeurs du niveau de gris sont enregistrés par la caméra sachant que nous nous plaçons dans le domaine de linéarité entre l'intensité de fluorescence et la concentration du traceur pour des valeurs inférieures ou égales à  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$  ( $8.35 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ ) quels que soient les points (Fall et al. [2001], figure 3). Par ailleurs, il est également vérifié que dans le domaine de concentration défini et de la puissance laser de l'installation, il n'y a pas de problèmes de saturation (Fall et al. [2001], figure 4).



**Figure 2- 4: Image instantanée de concentration réduite  $C(x,y,t)/\bar{C}_{mp}(x,y)$  ( $d = 6 \text{ mm}$ )**

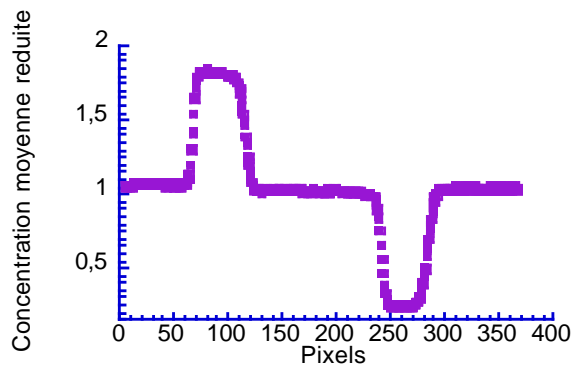


**Figure 2- 5: Image moyenne de concentration réduite  $\bar{C}(x,y)/\bar{C}_{mp}(x,y)$  Profil le long de AB à voir sur la Figure 2- 6**

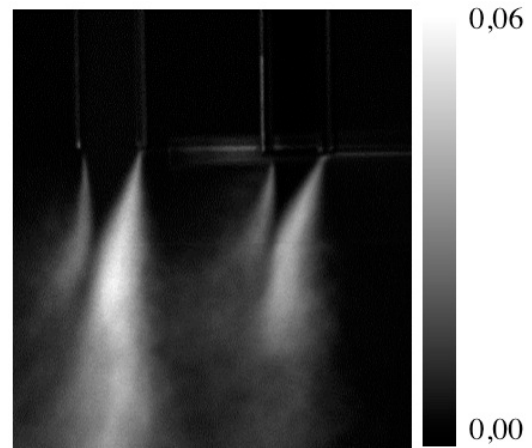
La Figure 2- 4 représente un exemple d'image instantanée de concentration réduite  $C(x,y,t)/\bar{C}_{mp}(x,y)$ , dans le cas d'une cuve alimentée en continu par deux jets dans des alimentations de diamètre 6 mm. Le traceur fluorescent à  $40 \mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$  apparaît blanc, tandis que l'eau pure à  $0 \mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$  apparaît noire.  $\bar{C}_{mp}(x,y)$  correspond au champ de concentration du macromélange parfait.

Ce champ varie entre 0 et 2 correspondant respectivement aux cœurs potentiels des courants d'entrée de l'eau pure (noir) et du traceur fluorescent (blanc). Si le macromélange parfait est atteint, la concentration réduite vaut alors 1.

Le champ de concentration moyenne  $\bar{C}(x,y)$  est obtenu en moyennant un nombre  $n = 100$  champs de concentration instantanée successifs. En effet, la convergence est vérifiée pour  $n < 100$ . La concentration moyenne réduite  $\bar{C}(x,y)/\bar{C}_{mp}(x,y)$  est donnée Figure 2- 5. Elle représente l'écart relatif au macromélange parfait dans la cuve. Son évolution le long d'une ligne AB (Figure 2- 5) est donnée Figure 2- 6. Elle varie entre 0 et 2, correspondant respectivement aux cœurs potentiels des jets d'alimentation de l'eau (noir) et de la rhodamine B (blanc). Le macromélange parfait est atteint quand elle est égale à 1.



**Figure 2- 6 : Profil de la concentration moyenne réduite le long d'une ligne AB**



**Figure 2- 7 : image champ de variance temporelle**

La variance temporelle visualisée sur la Figure 2- 7, est obtenue par la relation suivante :

$$\sigma^2(x,y) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n [C(x,y,t) - \overline{C}(x,y)]^2 \quad (2 - 1)$$

Elle caractérise la dynamique du mélange. On peut constater la persistance de deux zones de mélange intensif (au voisinage des cœurs potentiels des jets d'alimentations). Ailleurs, tout est sensiblement homogène.

En conclusion, cette partie descriptive montre les résultats du travail de la première partie de la thèse qui a abouti au développement de la technique PLIF à Albi. Elle a nécessité beaucoup de soin et d'ajustements pour atteindre des mesures rigoureuses et reproductibles et ainsi exploiter au maximum le matériel de pointe nouvellement acquis. Pour ne citer que les étapes cruciales : la préparations des solutions, la mise en place des systèmes de mise en contact, le calibrage, l'acquisition et le traitement des images et finalement un système de traitement des solutions de Rhodamine avec du charbon actif.

La technique non intrusive basée sur la spectroscopie de fluorescence, dans le cas d'un plan laser statique très mince a été validée, avec succès, dans une cuve agitée standard, alimentée par deux courants de fluides dont l'un est tracé en rhodamine B. Les cartographies de concentration et de variance temporelle montrent la possibilité de quantifier rapidement la qualité du mélange dans divers plans qui coupent le mélangeur. Il est ainsi possible d'étudier



l'influence des débits d'alimentation, de la position et la forme des injecteurs, ou d'autres dispositifs de mélange.

Après cette partie plutôt technique, nous allons voir maintenant comment la suite de la thèse a permis de développer des outils conceptuels pour aller plus loin dans la caractérisation du mélange.

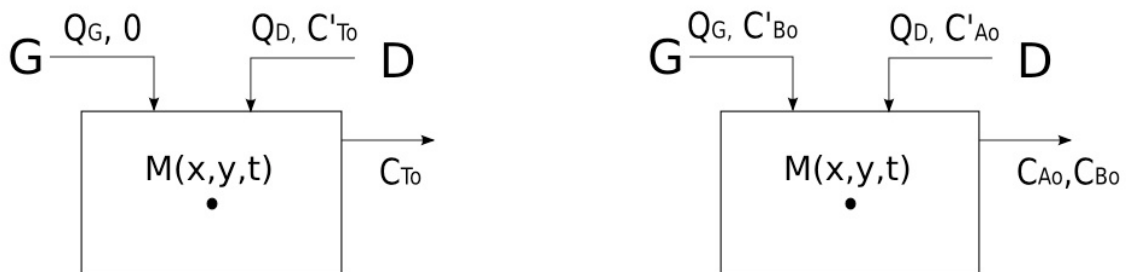
### 3. Développements théoriques des grandeurs caractéristiques du mélange

#### 3.1. Indice de mélange

Pour caractériser localement le mélange en cuve agitée, diverses définitions sont utilisées dans la littérature. La plupart de ces définitions sont établies à partir de la concentration ou de la variance (Unger [1999]). Pour quantifier l'homogénéité du mélange d'un système Danckwert [1952] définit un indice de mélange ou indice de ségrégation. Dans la suite nous avons utilisé les travaux de Ablitzer [1999] qui a proposé pour deux espèces  $A$  et  $B$  la définition suivante :

$$\alpha_{AB}(x,y,t) = 1 - \frac{|C_A(x,y,t) - C_B(x,y,t)|}{C_A(x,y,t) + C_B(x,y,t)} \quad (2 - 2)$$

Cet indice représente le degré de mélange entre les espèces  $A$  et  $B$  (Figure 2- 8-b).



(a) : Mélange d'un traceur fluorescent inerte (D) et de l'eau pure (G) (b) : Mélange de deux solutions réactives  $A$  et  $B$

Figure 2- 8 : Mélanges en continu de deux fluides miscibles injectés séparément

Dans le cas où il y aurait un seul traceur T dans le courant de droite D et du solvant pur dans le deuxième courant, celui de gauche G (Figure 2- 8-a), comment évoluent les relations ? Avec les deux hypothèses suivantes : l'incompressibilité du fluide et l'égalité des diffusivités entre A et T (approximation), on peut supposer que l'hydrodynamique est similaire pour les deux situations décrites dans la Figure 2- 8. Par conséquent A et T vérifient les mêmes équations de Navier-Stokes. En conséquence, l'indice de mélange s'écrit dans le cas du mélange d'un traceur inerte T et de l'eau pure (Fall [2002] §4.4.1) :

$$\alpha_T(x,y,t) = 1 - \frac{\left| X_T \left[ \bar{f} + \frac{n}{m} (1 - \bar{f}) \right] - \frac{n}{m} \right|}{\left| X_T \left[ \bar{f} - \frac{n}{m} (1 - \bar{f}) \right] + \frac{n}{m} \right|} \quad (2 - 3)$$

avec  $X_T(x,y,t) = \frac{C_T(x,y,t)}{C_{To}}$

$$\bar{f} = \frac{Q_G}{Q_G + Q_D}$$

n, m les coefficients stoechiométriques de la réaction  $nA+mB$

Pour  $n = m = 1$  on obtient :

$$\alpha_T(x,y,t) = 1 - \left| \frac{X_T - 1}{X_T(2 \cdot \bar{f} - 1) + 1} \right| \quad (2 - 4)$$

On vérifie avec les mêmes débits d'alimentation ( $\bar{f} = 0,5$ ), :

$$\alpha_T(x,y,t) = 1 - |X_T - 1| \quad (2 - 5)$$

$\alpha_T(x,y,t) = 0$  pour  $X_T(x,y,t) = 0 \rightarrow$  dans le courant d'entrée de l'eau pure ;

$\alpha_T(x,y,t) = 0$  pour  $X_T(x,y,t) = \frac{1}{\bar{f}} = 2 \rightarrow$  dans le courant d'entrée du traceur fluorescent ;

$\alpha_T(x,y,t) = 1$  pour  $X_T(x,y,t) = 1 \rightarrow$  à la sortie du réacteur (mélange parfait).

Les Figure 2- 9 et Figure 2- 10 représentent la cartographie d'un exemple d'indice de mélange instantanée  $\alpha_{AB}(x,y,t)$  et de la valeur moyenne  $\overline{\alpha_{AB}(x,y)}$ . On distingue nettement la zone

d'interaction entre les deux jets. L'évolution de l'indice de mélange moyen le long d'une ligne AB (Figure 2- 10) est donnée Figure 2- 11. On peut constater que les valeurs de  $\alpha_{AB}(x,y,t)$  varient entre une valeur proche de 0, dans les panaches des deux courants d'entrée (pas de contact traceur - eau) et proche de 1 loin des jets d'alimentation, partout ailleurs dans la cuve. Le mélange parfait a lieu quand la valeur 1 est atteinte.

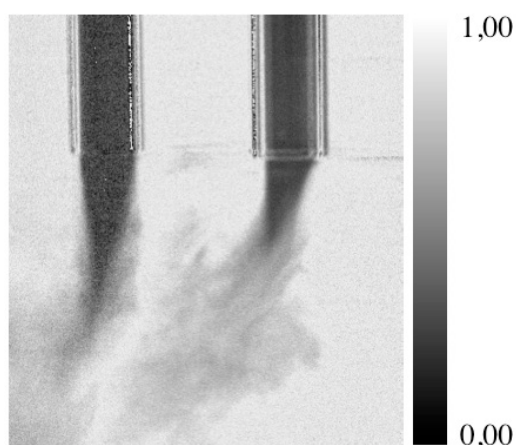


Figure 2- 9 : Image instantanée indice de mélange  $\alpha_{AB}(x,y,t)$

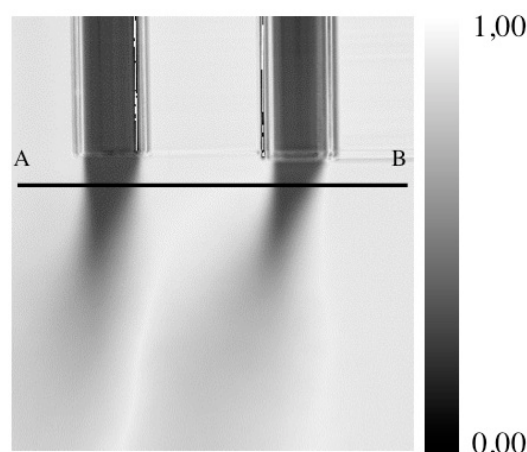


Figure 2- 10: Image indice de mélange moyen  $\overline{\alpha_{AB}(x,y)}$

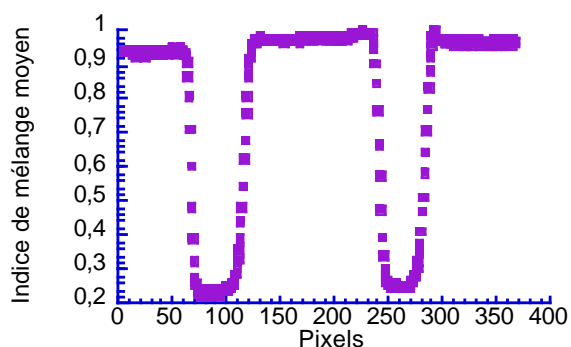


Figure 2- 11: Profils de l'indice de mélange moyen le long d'une ligne AB (figure 2-10)

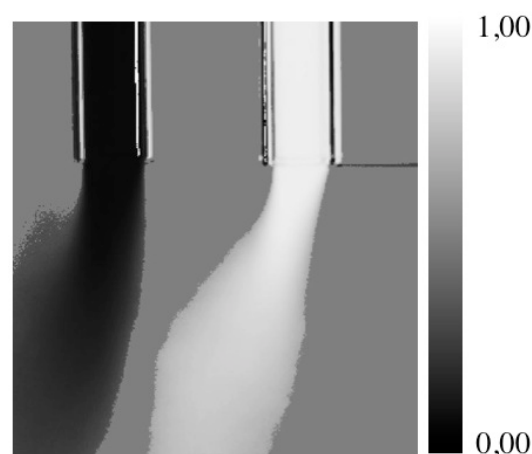


Figure 2- 12: Fraction moyenne issue du courant d'alimentation droite d'eau pure  $\overline{g(x,y)}$

Ce développement spécifique a fait l'objet de la publication dans Chemical Engineering Research & Design (Fall et al. [2001]).

### **3.2. Sursaturation moyenne et flux de nucléation en précipitation**

Il s'agit ici de montrer la démarche générale qui a permis de développer des expressions de la sursaturation et du flux de nucléation : deux grandeurs primordiales pour caractériser la réaction de précipitation dans un réacteur alimenté en continu. Les détails complets de ce développement spécifique ont fait l'objet d'une communication au congrès international ISIC 2002 et de trois publications : une dans Chemical Engineering and Technology (Fall et al. [2003]) et deux dans Chemical Engineering Science (David et al. [2003a et 2003b]).

#### **3.2.1. Cas d'un réacteur alimenté en continu par deux jets séparés**

Dans le cas du mélange considéré de la Figure 2- 8, les Figure 2- 13 et Figure 2- 14 permettent d'introduire en tout point (x,y) les fractions issues du jet gauche  $f_G$  ou du jet droit  $f_D$ . La Figure 2- 13 (respectivement Figure 2- 14) montre le mélange de deux jets séparés : l'un contient le traceurs fluorescent (respectivement B), l'autre contient l'eau pure (respectivement A). Dans les deux cas de figure (supposées comparables en terme de mélange), les jets ne sont pas en interaction et, pour chacun des panaches, le mélange s'opère par intégration du fluide frais dans le reste de la cuve, que l'on peut assimiler à une solution parfaitement mélangée. Puisque les deux fluides sont injectés séparément, et que chaque jet d'entrée se mélange séparément avec la masse de fluide environnante, nous distinguons trois zones :

- zone 1 : le cône du jet d'alimentation
- zone 2 : la zone de mélange (fluctuations de concentration importantes)
- zone 3 : la zone de concentration uniforme

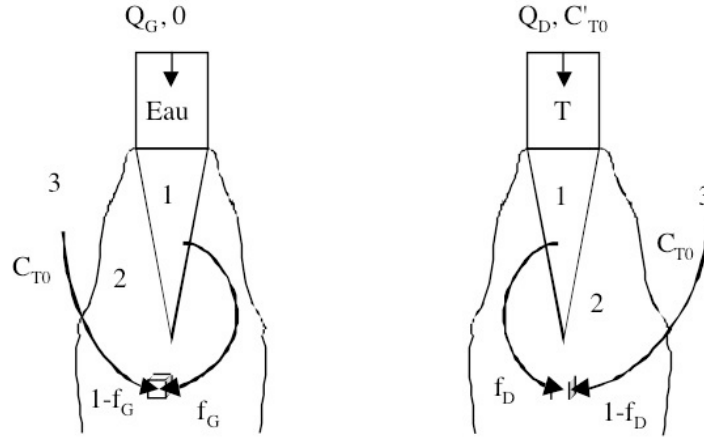


Figure 2- 13 : Représentation schématique d'un microvolume de la cuve de mélange, dans le cas d'une alimentation séparée d'eau (à gauche) et d'un traceur inerte T (à droite)

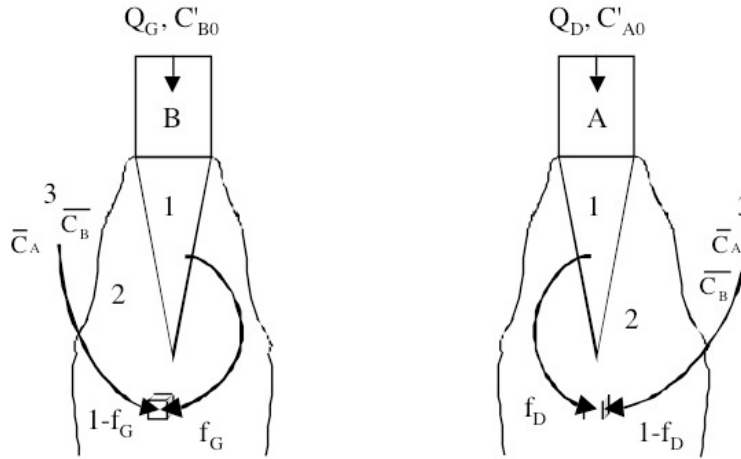


Figure 2- 14 : Représentation schématique d'un microvolume de la cuve de mélange, dans le cas d'une situation réactive avec alimentation séparée de B (à gauche) et A (à droite)

A partir des expressions de la sursaturation relative  $S$  :

$$S = \frac{C_A^n C_B^m}{P_s} - 1 \quad (2 - 6)$$

et du flux de nucléation  $R_N$  (Volmer et al. [1926] ):

$$R_N = A_N \exp \left[ \frac{-B_N}{\text{Log}_e^2 S} \right] \quad (2 - 7)$$

On obtient alors les relations (2 - 8) du champs de sursaturation  $S(x,y)$  moyens à partir du champs de concentration réduit  $X_T(x,y)=C_T(x,y)/C_{TO}$  et avec les conditions et hypothèses suivantes :

- On néglige le terme "-1" de la relation (2 - 6)
- Mélange parfait atteint en zone 3 avec stoechiométrie :  $n\overline{C}_A = m\overline{C}_B$
- Equilibre atteint :  $\overline{C}_A^n \overline{C}_B^m \approx P_s$
- $m=n=1$
- $Q_A=Q_B$

$$\overline{S}_G = \frac{C'_{B0} \cdot (\overline{X}_T - \overline{X}_T^2)}{\sqrt{P_s}} \quad \overline{S}_D = \frac{C'_{A0} \cdot (3\overline{X}_T - 2 - \overline{X}_T^2)}{\sqrt{P_s}} \quad (2 - 8)$$

et l'équation (2 - 9) du flux de nucléation  $R_N(x,y)$  moyen :

$$\overline{R}_{NG} = A_N \int_{X_T=0}^{X_T=2} \exp \left[ \frac{-B_N}{\text{Log}_e^2 \left\{ \frac{C'_{B0}}{\sqrt{P_s}} (1 - X_T)(X_T) \right\}} \right] p(X_T) dX_T$$

$$\overline{R}_{ND} = A_N \int_{X_T=0}^{X_T=2} \exp \left[ \frac{-B_N}{\text{Log}_e^2 \left\{ \frac{C'_{A0}}{\sqrt{P_s}} (2 - X_T)(X_T - 1) \right\}} \right] p(X_T) dX_T \quad (2 - 9)$$

avec  $p(X_T)$  la fonction de densité de probabilité obtenue expérimentalement à partir du champs de concentration moyen réduit  $X_T$ .

Pour les cas généraux consulter David et al. [2003a].

### 3.2.2. Cas d'un réacteur alimenté en continu par deux jets partiellement pré-mélangés

Dans le cas du mélange considéré de la Figure 2- 15, les fractions issues du jet gauche  $f_G$  et du jet droit  $f_D$  sont reliés en tout point à la concentration réduite, mais contrairement au cas précédent, il n'existe pas une solution unique : ici, pour une concentration donnée, il y a une

infinité de couples possibles ( $f_G$ ;  $f_D$ ). Pour lever l'ambiguïté de la situation, il suffit d'avoir recours à une deuxième expérience de mélange. Pour ne pas surcharger ce manuscrit, le détail est donné dans David et al. [2003b].

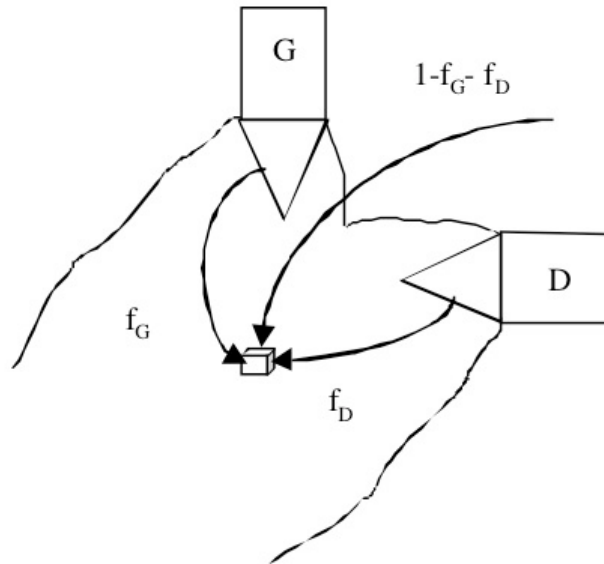


Figure 2- 15 : Représentation schématique d'un microvolume de la cuve de mélange, dans le cas de jets partiellement pré-mélangés

## 4. Exemples d'application

### 4.1.1. Influence des conditions opératoires

L'influence de la position des alimentations dans la zone de décharge de l'agitateur et de la vitesse d'agitation sur l'indice de mélange a fait l'objet d'une communication au congrès international Tracer 2 (29–31 mai 2001, Nancy).

L'influence de la position des alimentations proche de la zone de décharge ou proche de la surface sur la sursaturation et le flux de nucléation a fait l'objet d'une communication au congrès international ISIC (15<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, 15–18 septembre 2002, Sorrento, Italy).

#### 4.1.2. Comparaison de différentes stratégies de mélange

Au congrès Mixing XI (11<sup>th</sup> European Conference on Mixing, 15–17 October 2003, Bamberg, Germany), la comparaison "alimentation gainée" et "jets d'impact" a été présentée. La première conclusion, pour les jets d'impact, est que la sursaturation est modérée, mais présente l'avantage de ne pas avoir de contact de la zone de sursaturation maximale avec les parois et ainsi éviter les problèmes d'encrassement. La deuxième conclusion, pour les jets gainés, est que les sursaturations sont plus élevées, mais les zones de sursaturation sont proches des parois.

#### 4.1.3. De la visualisation à la phénoménologie

Le cas des jets séparés (David et al. [2003a]) va servir de support dans l'exemple suivant, afin d'illustrer la démarche du passage des résultats expérimentaux de traçage aux informations de précipitations réelles.

Pour cette application, la cuve a une configuration standard avec les positions des alimentations indiquées sur la Figure 2- 16. Elle est alimentée en continu par deux courants séparés avec les mêmes débits  $Q_A = Q_B = 0,67 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  et agitée par une turbine Rushton à la vitesse  $N = 3,5 \text{ s}^{-1}$ .

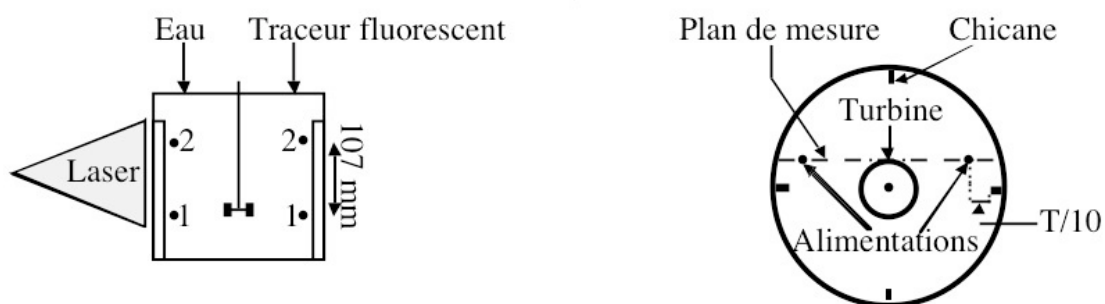


Figure 2- 16 : Montage opératoire de l'application des jets séparés

Outre les champs classiques de concentration, d'indice de mélange et de variance on a également déterminé les champs de sursaturation moyenne réduite  $\overline{S(x,y)}/S'_0$  (Figure 2- 17) et de nucléation  $\overline{R_{ND}}/A_N$  (Figure 2- 18). On observe que la position 2 induit de plus larges zones de forte sursaturation moyenne, c'est-à-dire probablement de plus petites particules (car c'est la sursaturation instantanée qui est le moteur de la nucléation et non la sursaturation moyenne, qui ne donne qu'une indication d'ordre de grandeur). Dans cette configuration, on



observe également qu'une large région de flux de nucléation est obtenue pour la position 2, confirmant ainsi que de fines particules devraient être obtenues lorsque le réactif est introduit à la position 2.

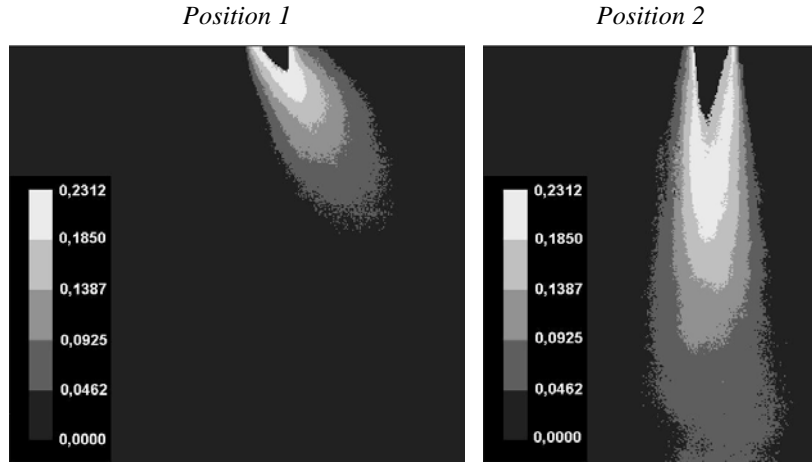


Figure 2- 17: Champ de sursaturation moyenne réduite  $\overline{S_D}/S'_0$ , pour le jet du traceur

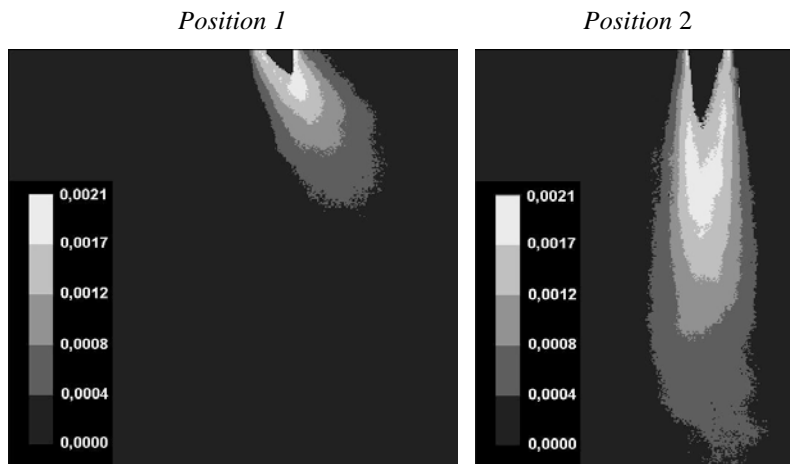
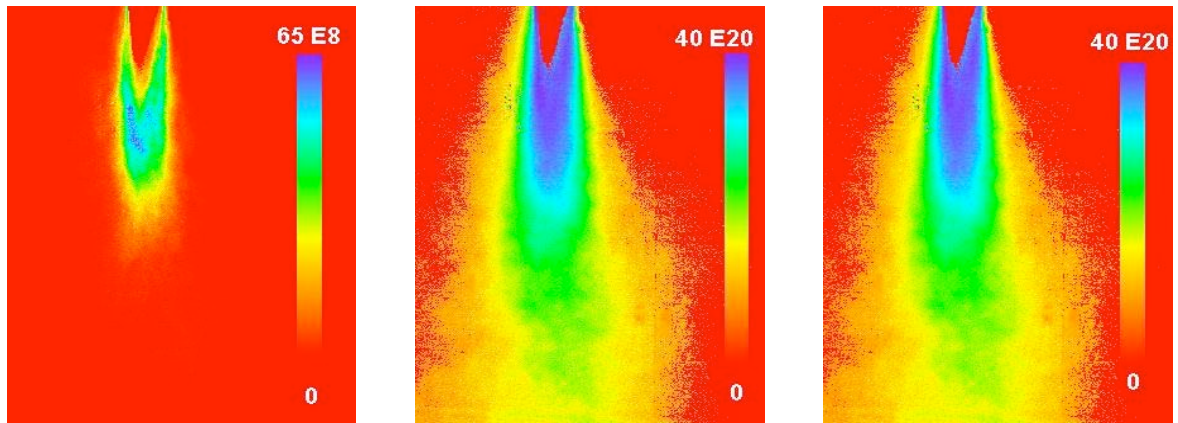


Figure 2- 18 : Flux de nucléation  $\overline{R_{ND}}/A_N$ , pour le jet du traceur ( $B_N=100$  et  $S'_0=1000$ )

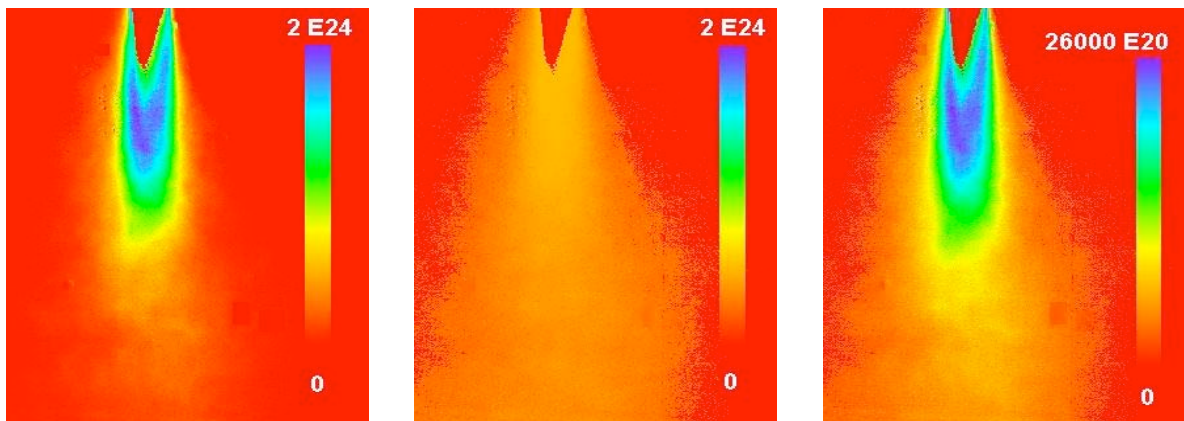
Pour aller plus loin dans la démarche, il est possible de prendre des valeurs de  $A_N$  et  $B_N$  dans la littérature et déterminer les champs de nucléation correspondants. On peut ainsi mettre en évidence une valeur critique de sursaturation à dépasser (donc de concentration des réactifs) pour voir apparaître un niveau significatif de nucléation. D'autres informations tirées de la littérature pour la nucléation homogène et hétérogène du sulfate de baryum (Dirksen et al.

[1991]) permettent de mettre en évidence des informations sur les mécanismes de la précipitation. Par exemple, l'effet de commutation de la nucléation hétérogène prédominante à la nucléation homogène prédominante avec la concentration est observé dans l'évolution des champs de nucléation (Figure 2- 19 et Figure 2- 20). A partir de ces derniers, il est possible de calculer le nombre de particules générées dans des zones précises. On peut montrer que dans le cas de la nucléation homogène prédominante, les valeurs du flux de nucléation sont élevées et localisées.



(a) Homogène seul  $S'_0 = 300$  ;  $A_N = 10^{30}$  ;  $B_N = 800$  (b) Hétérogène seul  $S'_0 = 300$  ;  $A_N = 10^{25}$  ;  $B_N = 8$  (c) Somme de (a) et (b)

**Figure 2- 19 : Flux de nucléation  $\overline{R}_{ND}$ , pour le jet du traceur, "faibles concentrations"**



(a) Homogène seul  $S'_0 = 30000$  ;  $A_N = 10^{30}$  ;  $B_N = 800$  (b) Hétérogène seul  $S'_0 = 30000$  ;  $A_N = 10^{25}$  ;  $B_N = 8$  (c) Somme de (a) et (b)

**Figure 2- 20 : Flux de nucléation  $\overline{R}_{ND}$ , pour le jet du traceur, "fortes concentrations"**

## **5. Conclusion du chapitre**

Le travail présenté dans ce chapitre résume une partie de la recherche sur le mélange, effectuée à Albi pendant 4 ans environ, depuis mon arrivée en 1999 jusqu'à 2003. Le travail de thèse a permis d'obtenir les principales avancées suivantes :

- la mise en place d'une technique de mesure optique non intrusive, basée sur la fluorescence induite par plan laser permettant de restituer les champs de concentration d'un traceur fluorescent, simulant aux premiers instants le cas d'une précipitation.
- la caractérisation de différentes situations innovantes de mise en contact de liquides réactifs : jets d'impact à 90° ou jets gainés, particulièrement intéressants pour éviter les problèmes d'encrassement des précipiteurs.
- la modélisation de la sursaturation et du flux de nucléation dans un cas virtuel de précipitation (simplifiée par le fait que l'on peut négliger très souvent aux premiers instants la consommation des réactifs dans les étapes de nucléation et de croissance cristalline). Dans le cas des jets séparés, nous avons pu simuler les flux de nucléation homogène ou hétérogène qu'engendrerait cette installation en précipitation.

Le challenge était d'arriver à développer un montage complexe pour obtenir des informations pertinentes à un niveau de précision et de sensibilité jamais atteintes auparavant : utilisation d'une caméra ultra-sensible haute résolution et d'un plan laser très fin permettant d'atteindre un volume de mesure d'environ  $10 \times 10 \times 100 \mu\text{m}^3$ , soit l'ordre de grandeur de l'échelle de longueur de Kolmogorov (Gaskey et al. [1990]). Les premiers résultats, en accord avec ceux de la littérature, ont permis de valider l'installation expérimentale et les outils d'analyse d'image développés. Des solutions pour minimiser le décalage de l'origine des concentrations ont également été proposées, permettant de donner plus de pertinence aux résultats expérimentaux, par rapport à ceux de la littérature précédente. En effet, nous avons déterminé les champs de concentration et l'indice de mélange dans le cœur potentiel des deux jets avec une précision, par rapport à leurs valeurs théoriques, de l'ordre de 2,5 % maximum au lieu de 20 % précédemment.

L'outil métrologique développé permet de quantifier finement un mélangeur, associé à un système d'alimentation, du point de vue de sa capacité à engendrer un fort ou un faible flux de nucléation pour une précipitation donnée à partir d'une simple observation sur un traceur. Il est ainsi possible de choisir ou de concevoir un mélangeur pour y effectuer une précipitation donnée.

L'outil a par ailleurs été utilisé dans le cadre d'un contrat industriel.

## NOMENCLATURE

$A_N$	Constante, ( $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
$B_N$	Constante, (-)
$C$	Concentration du traceur fluorescent, ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C_{\text{mp}}$	Concentration du traceur dans le cas d'un mélange parfait, ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$\bar{C}_A, \bar{C}_B$	Concentration moyenne du réactif A, B en sortie de cuve, ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C'_{A0}, C'_{B0}$	Concentration d'alimentation de cuve du réactif A, B, ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C_{T0}$	Concentration moyenne du traceur T en sortie de cuve, ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C'_{T0}$	Concentration d'alimentation de cuve du traceur T, ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$\epsilon_i, \epsilon_e$	Coefficient d'extinction molaire de la lumière incidente et émise, ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ )
$f_G, f_D$	Fraction de fluide venant de l'alimentation gauche, droite, (-)
$I_f$	Intensité de la lumière de fluorescence ( $\text{Einstein}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
$K$	Constante dépendant des paramètres physiques et géométriques du problème
$L (L')$	Trajet optique de la lumière incidente (ré émise) dans la solution, (m)
$NG(x,y,t)$	Niveau de Gris d'une image au pixel de coordonnées (x, y) au temps t
$P_0$	Puissance de la source laser, (W)
$P_s$	Produit de solubilité, ( $\text{mol}^2.\text{m}^{-6}$ )
$Q$	Débit d'alimentation volumique, $\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$
$R_N$	Flux de nucléation, ( $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
$S$	Sursaturation, (-)
$S'_0$	Sursaturation initiale : $S'_0 = C'_{A0} / \sqrt{P_s}$ , (-)
$S_{\text{max}}$	Sursaturation maximale : $S_{\text{max}} = C'_{A0}{}^2 / 4P_s = S'_0{}^2 / 4$ , (-)
$X_T$	Concentration réduite locale du traceur : $X_T(x,y,t) = C_T(x,y,t) / C_{T0}$ , (-)
$t$	Temps (s)

## Indice

A	Réactif A
B	Réactif B
G	Gauche
D	Droite
F	Alimentation supplémentaire excentrée
T	Traceur fluorescent
ob	Obscurité
mp	Mélange parfait

## Exposant

m, n	coefficients stoechiométriques
$\bar{Z}$	moyenne temporelle de la grandeur Z
'	initial

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABLITZER C.

*Étude de la formation de poudre dans des jets coaxiaux réactifs*

Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999

DANCKWERTS P.V.

*The definition and measurement of some characteristics of mixtures*

Applied Scientific Research, 1952, (A), 3, 279-296

DAVID R., MARCANT B.

*Prediction of micromixing effects in precipitation : case of double-jet precipitators*

AIChE Journal, 1994, 40, (3), 424-432

DAVID R., FALL A., LECOQ O.

*Derivation of supersaturation and nucleation flux during precipitation from the mixing pattern of an inert tracer in the same device : case of unmixed feed streams*

Chem. Eng. Sci., 2003, 58 (13), 2883-2891

DAVID R., FALL A., LECOQ O.

*Derivation of supersaturation and nucleation flux during precipitation from the mixing pattern of an inert tracer in the same device : case of partially premixed feed streams*

Chem. Eng. Sci., 2003, 58 (22), 5079-5085

DIRKSEN J.A., RING T.A.

*Fundamentals of crystallization : Kinetic effects on particle size distributions and morphology*

Chem. Eng. Sci., 2001, 54 (10), 2389-2427

FALL A., LECOQ O., DAVID R.

*Characterization of mixing in a stirred tank by planar laser induced fluorescence (PLIF)*

Chemical Engineering Research & Design, 2001, A8, 876-882

FALL A.

*Etude de dispositifs originaux de mise en contact de courants de fluides miscibles par la technique de fluorescence induite par plan laser (P.L.I.F.)*

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002

FALL A., LECOQ O., DAVID R.

*Derivation of supersaturation and nucleation flux from tracer concentration measurements by Planar Laser Induced Fluorescence (P.L.I.F.).*

Chemical Engineering and Technology, 26 (3), 2003

GASKEY S., VACUS P., DAVID R., VILLERMAUX J., ANDRE J.-C.

*A method for the study of turbulent mixing using fluorescence spectroscopy*

Experiments in Fluids, 9, 1990, 137-147

HOUCINE I., VIVIER H., PLASARI E., DAVID R., VILLERMAUX J.

*Planar laser induced fluorescence technique for measurements of concentration fields in continuous stirred tank reactors*

Experiments in Fluids, 1996, 22, 95-102

KEMOUN A.

*Caractérisation expérimentale de la structure de l'écoulement dans une cuve agitée : Mélange*

Thèse de doctorat INPL, Nancy, France, 1995.

KLEIN JEAN-PAUL

*Cristallisation industrielle. Aspects pratiques*

Les Techniques de l'Ingénieur, J2788.

MAHOUST M.

*Concentration fluctuations in a stirred reactor*

Experiments in Fluids, 1991, 11, 153-160

MARCANT B., DAVID R.

*Experimental Evidence for and Prediction of Micromixing Effects in Precipitation*

AIChE J., 1991, 37 (11), 1698-1710

MARCANT B., SEIDLITZ F., PLASARI E., VILLERMAUX J.

*Direct measurement of the generalized mixing model parameters by laser sheet visualization*

Récent Progrès en Génie des Procédés, 1997, 11 (51), 349-356

UNGER D. R., MUZZIO F.J.

*Laser-Induced Fluorescence Technique for Quantification of Mixing in Impinging Jets*

AIChE J., 1999, 45 (12), 2477-2486

VAN CRUYNINGEN I., LOZANO A. AND HANSON R. K.

*Quantitative imaging of concentration by planar laser-induced fluorescence*

Experiments in Fluids, Vol. 10, pp. 41 - 49, 1990

VILLERMAUX J., DAVID R.

*Effets du micromélange sur la précipitation*

J. Chimie Physique, 1987, 85, 273-279

VOLMER M., WEBER A.

*Keimbildung in übersättigten Gebilden*

Z. Phys. Chem., 1926, 119, 277-301.





### **CHAPITRE 3 : Forme pâteuse (crème glacée)**



## CHAPITRE 3 : Forme pâteuse (crème glacée)

<b>1. Introduction et problématique.....</b>	<b>2</b>
<b>2. La crème glacée.....</b>	<b>3</b>
2.1 Introduction.....	3
2.2 Formulation et procédé.....	4
2.3 Description de la structure.....	4
2.4 Dégradation de la structure .....	5
<b>3. Proposition de dégradation structurelle et ségrégation .....</b>	<b>6</b>
<b>4. Caractérisation traditionnelle .....</b>	<b>7</b>
<b>5. Développement d'outils d'analyse d'images obtenues par microscopie électronique.....</b>	<b>8</b>
5.1 Introduction.....	8
5.2 Analyse d'image.....	8
5.3 Séparation de phases.....	9
5.4 Granularités.....	10
5.5 Corrélation .....	10
5.6 Distance au plus proche voisin.....	11
5.7 Concentration et ségrégation .....	12
5.7.1 Concentration .....	13
5.7.2 Ségrégation .....	14
5.8 Conclusions .....	15
<b>6. Des caractérisations classiques à la mise en évidence de la ségrégation par des descripteurs innovants .....</b>	<b>16</b>
6.1 Introduction.....	16
6.2 Plan d'expérience choisi.....	16
6.3 Corrélation entre les paramètres de structure .....	17
6.4 Problématique de la ségrégation .....	20
6.4.1 Existence de la ségrégation.....	20
6.4.2 Les paramètres de ségrégation .....	21
6.5 Corrélation Structure – Texture sensorielle.....	22
<b>7. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>24</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>25</b>

## 1. Introduction et problématique

En 2002, une opportunité s'est présentée à l'Ecole des Mines d'Albi pour l'étude d'un système très intéressant, au point de vue du procédé et de la structuration. Un industriel majeur de l'agro-alimentaire en France souhaitait utiliser les compétences en génie des procédés et en analyse d'image d'Albi pour développer de nouvelles approches de caractérisation de la crème glacée.

Au premier abord, le milieu "*crème glacée*" peut sembler très éloigné de la problématique poudre et mélange de liquides réactifs. Mais la crème glacée est composée de grains de glace et de bulles d'air ! Et puis, même si la phénoménologie est très différente, l'approche et certains outils sont semblables. On cherche à comprendre comment un système (ici un ensemble d'opérations unitaires) agit sur le produit final pour lui conférer des caractéristiques organoleptiques ( Figure 3- 1).

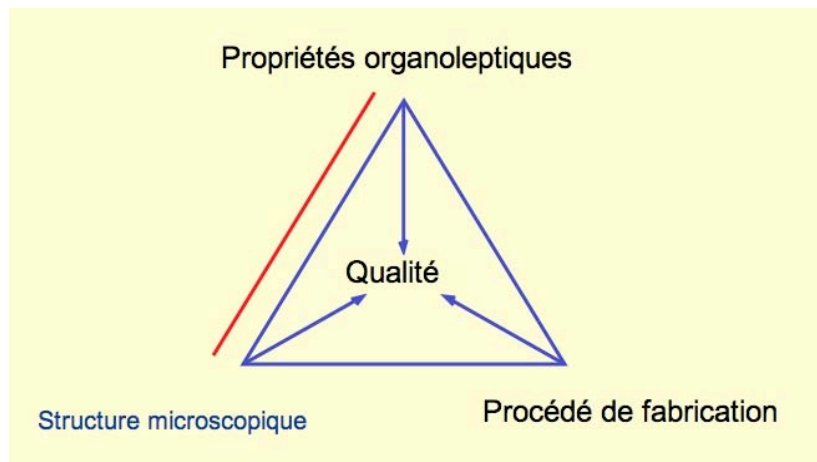


Figure 3- 1 : Triangle de la qualité d'un produit structuré alimentaire

L'objectif à long terme de la recherche serait de pouvoir élaborer un produit avec des propriétés sensorielles définies simplement en contrôlant les conditions opératoires et la "recette".

**Les objectifs principaux de la thèse sont :**

- **Mettre au point une méthode de caractérisation quantitative de la structure de la crème glacée par analyse d'images MEBE**
- **Étudier les corrélations entre les paramètres structuraux quantitatifs issus de l'analyse d'images et les attributs organoleptiques déterminés par analyse sensorielle.**
- **Utiliser les outils précédemment développés pour aborder les phénomènes de dégradation structurelle (vieillessement, ségrégation de phase...).**

Dans ce chapitre, on commencera d'abord par donner quelques repères sur la formulation, la fabrication et la structuration de ce produit complexe qu'est la crème glacée. On présentera ensuite les dégradations structurelles potentielles que l'on trouve décrites dans la littérature.

La suite sera constituée par une présentation synthétique et illustrative des outils de caractérisation développés dans le cadre de la thèse de Sébastien Le Rhun entre 2002 et 2005, reposant principalement sur des images obtenues par cryo-MEB. Une comparaison avec les approches classiques sera apportée, permettant de valider l'approche innovante développée à Albi. On reviendra finalement sur la problématique de ségrégation de phase.

## **2. La crème glacée**

### **2.1 Introduction**

La crème glacée est un produit courant très convivial qui fait toujours le plaisir des petits et des grands. Mais si l'on y regarde de plus près, le produit est très fragile, a une structuration complexe et sa fabrication requiert pas moins de 10 étapes principales successives. En outre, pour pouvoir conserver ses qualités gustatives, il faut respecter des conditions de conservation scrupuleuses, sinon le produit se déstructure : l'équilibre instable de la population des bulles d'air et des cristaux de glace se rompt et le volume du produit peut se réduire (phénomène de shrinkage (Dubey 1997) et des gros cristaux peuvent apparaître (phénomènes de fusions

recristallisations (Adapa 2000, Clarke 2000, Hartell 1998). Idéalement, il faudrait se placer à des températures inférieures à la température de transition vitreuse du produit.

Par rapport à la littérature, l'originalité de notre approche tient dans une approche globale de dégradation qui considère à la fois les bulles et les cristaux, alors que classiquement, soit les bulles seules, soit les cristaux seuls sont considérés. Cette approche a permis de donner une proposition de dégradation de la structure par ségrégation énoncée dans la partie 2.4

Les propriétés organoleptiques de la crème glacée, comme tout produit alimentaire, sont fortement liées à sa structure, elle-même directement influencée par les différents ingrédients de sa recette et les étapes du procédé de fabrication. Ceci va être détaillé dans la suite.

## **2.2 Formulation et procédé**

La crème glacée est un produit laitier surgelé, préparé en réalisant de façon simultanée la congélation et l'aération par battage d'un mélange d'ingrédients (appelé mix) pasteurisé et homogénéisé.

## **2.3 Description de la structure**

La structure physique de la crème glacée est un système physico-chimique complexe (Arbuckle 1996), car c'est une émulsion (huile dans eau) foisonnée. Des bulles d'air sont dispersées dans une phase continue liquide, incrustée de cristaux de glace. Cette phase liquide contient aussi des globules gras partiellement cristallisés, des protéines de lait, des stabilisants, des émulsifiants, ainsi que des sucres et des sels. Le produit final constitue donc un système polyphasique : air, liquide et solide. La Figure 3- 2 permet de visualiser une coupe d'un échantillon de crème glacé au cryo-MEB.

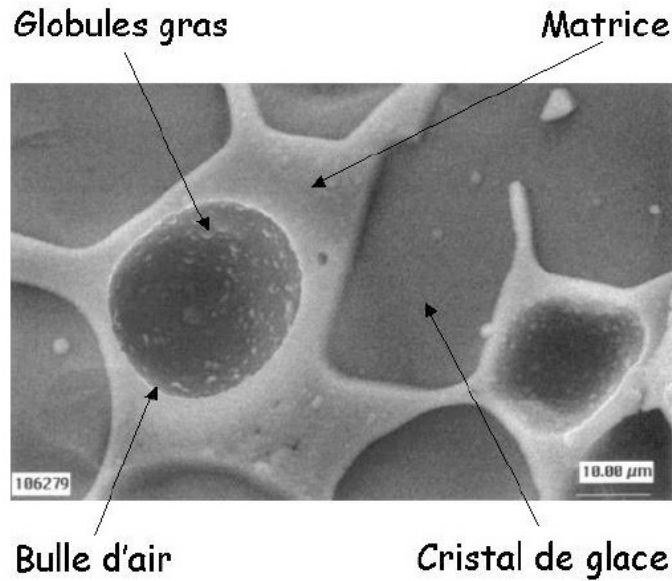


Figure 3- 2 : Une système polyphasique visualisé au cryo-MEB

Les composants prépondérants sont les bulles d'air, les cristaux de glace, les globules de matière grasse partiellement coalescés et cristallisés et une matrice continue. Un gramme de crème glacée contient environ  $8 \cdot 10^7$  bulles d'air (diamètre moyen  $70\mu\text{m}$ ),  $8 \cdot 10^7$  cristaux de glace (diamètre moyen  $50\mu\text{m}$ ) et  $1,5 \cdot 10^{12}$  globules gras (diamètre moyen  $1\mu\text{m}$ ).

## 2.4 Dégradation de la structure

La dégradation de la structure du produit crème glacé est un problème important auquel doit faire face l'industriel. En effet le consommateur doit avoir à tout moment un produit de qualité avec des propriétés sensorielles constantes. Mais avant tout, il est important de pouvoir comprendre la phénoménologie de vieillissement–déstructuration en faisant appel à des outils de caractérisation adaptés. Les approches classiques s'intéressent soit à la dégradation des bulles d'air uniquement, soit à celle de la population des cristaux de glace uniquement.

### Explications phénoménologiques de la dégradation :

Quand on s'intéresse à la phase air, on admet que c'est la coalescence qui prédomine dans l'instabilité de la crème glacée. Au bout de deux mois de stockage, on observe la formation de canaux entre les bulles d'air (channeling). La perte d'air par ces canaux entraîne une perte irréversible du volume du produit (shrinkage).

Quand on s'intéresse à la phase des cristaux, on se rend compte que les différents processus de cristallisation ne sont pas toujours bien distingués dans la littérature. Mais la vitesse de cristallisation, tout processus confondus, augmente avec la température de stockage et l'amplitude des fluctuations de température.

Dans la littérature, les interactions entre les comportements des populations bulles et cristaux sont finalement peu nombreuses et ne donnent pas une trame globale du phénomène de vieillissement et de dégradation de la structure. Dans le cadre de ce travail, une proposition de dégradation, vue de façon globale est donnée dans la partie suivante.

### 3. Proposition de dégradation structurelle et ségrégation

Dans cette étude, nous envisageons la dégradation structure de la crème glacée de manière globale, en s'intéressant à la fois aux bulles et aux cristaux. Voici une proposition dans la succession des étapes, menant à la dégradation extrême de la crème glacée :

*Pour un produit jeune après fabrication, et de bonne qualité, la structure est composée de petites bulles d'air et de petits cristaux de glaces qui présente une répartition spatiale homogène et régulière. L'homogénéité de la distribution des bulles d'air empêche (par un phénomène d'encombrement stérique), les cristaux de grossir (par les différents phénomènes de recristallisation). La diffusion des gaz étant plus rapide que la diffusion des solides ou des liquides, le système va commencer à évoluer au niveau de la population des bulles, ce qui va entraîner de manière quasi-instantanée le début de l'évolution au niveau de la population de cristaux. Dès la sortie du freezer et pendant le début du stockage, les bulles d'air et les cristaux de glace vont commencer à grossir à cause du mûrissement d'Ostwald. Cela a pour effet la création de nouveaux vis-à-vis entre les cristaux, et la diminution des distances entre les cristaux. Cette nouvelle proximité va avoir pour effet de promouvoir les phénomènes d'accrétion et de fusion-recongélation. Le grossissement et les mouvements relatifs des cristaux (on peut en effet voir bouger les cristaux lors des observations dynamiques) vont en retour repousser les bulles, ce qui va promouvoir la coalescence et la formation de canaux. Les canaux vont alors permettre à l'air de commencer à quitter la structure du produit,*



*entraînant un lent effondrement de la structure, qui se traduit de nouveaux par le rapprochement des cristaux, qui favorisera l'accrétion, ...*

Une des hypothèses que cette étude cherche à prouver, c'est qu'il existe un lien entre la qualité de cette répartition spatiale, la stabilité de la structure et donc de la qualité organoleptique de la crème glacée. Le phénomène de ségrégation de phase physique entre les cristaux de glace et les bulles d'air, est la première phase de l'instabilité de la structure de la crème glacée, au cours de son stockage ou durant les chocs thermiques.

## 4. Caractérisation traditionnelle

Traditionnellement, une crème glacée est caractérisée par analyse sensorielle. Elle se déroule selon un protocole très précis, qui ne peut être détaillé ici pour des raisons de confidentialité. Ce qu'il faut retenir, c'est que l'on définit en fin de compte :

- 2 **attributs de texture à la cuillère** : Hard (Dur) et Elastic (Elastique)
- 5 **attributs de texture en bouche** : Cold (Sensation de froid), Melting rate (Vitesse de fonte), Smooth (Lisse), Chewy (Présence en bouche) et Mouth coating (Pellicule grasse)

A partir de ces définitions, on définit une qualité sensorielle globale par :

$$QS = (- Cold - Melting rate + Smooth + Chewy + Mouth coating)$$

A ceci s'ajoute les déterminations physiques suivantes :

- le pourcentage de matière grasse agglomérée (PMGA)
- le pourcentage d'aggrégation des bulles (PA)
- la taille des bulles et des cristaux par microscopie optique -

## 5. Développement d'outils d'analyse d'images obtenues par microscopie électronique

### 5.1 Introduction

Dans le cadre de ce travail, des techniques classiques ont été utilisées (comme référence) ainsi que des techniques plus récentes et innovantes, basées sur l'observation simultanée des bulles et des cristaux, via cryo-MEB ou MEBE-Pelletier. **A Albi, l'observation de crème glacée s'est fait dans un MEBE (pointe FEG) équipée d'une platine Peletier.**

Une première phase délicate de mise au point des conditions préparatoires et opératoires a d'abord été nécessaire pour obtenir des images stables et reproductibles (non décrit ici). En effet, **la crème est difficilement observable au microscope électronique car les cristaux sont sensibles à la température (générée par le canon à électrons), les bulles d'air à la pression (négative dans un microscope électronique) et l'ensemble est faiblement conducteur.** Les échantillons sont préparés avec une technique classique de cryo-fracture ou d'usinage de surface par microtome. L'objectif est d'obtenir une surface d'observation plane, non déformée et sans formation de givre, représentative de la structure interne du produit.

L'originalité principale de la thèse a été de développer des outils de caractérisation structurelle à partir d'images en niveaux de gris obtenues par microscopie électronique.

Dans la suite, on rappellera le principe de l'analyse d'images. Puis, on présentera les principaux descripteurs utilisés dans l'étude, par leur définition générique.

### 5.2 Analyse d'image

Pour notre objectif de caractérisation structurelle par analyse d'images, nous suivons un enchaînement d'opérations classiques : visualisation du phénomène, acquisition de l'image, transformation de l'image, mesure qualitative et quantitative, traitement statistique de l'information (Souchier P855). Dans notre étude, nous utilisons des images en niveaux de gris (8 bits) obtenues dans un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE). Dans

les conditions standards, une image standard fait 1500x1000 pixel et chaque pixel fait environ 1 $\mu$ m.

Une fois les images obtenues, différents traitements sont effectués afin d'extraire l'information voulue. A ce stade, deux approches sont possibles : soit utiliser l'image dans sa globalité, soit travailler sur les objets individualisés (statistique des bulles et des cristaux).

### 5.3 Séparation de phases

Une des plus grandes difficultés du travail a été d'automatiser la séparation des phases (bulles et cristaux). Cette étape a été très longue (nombreux tâtonnements) et validée par une séparation manuelle, c'est-à-dire une identification visuelle par le doctorant qui délimite "à la main" les contours des bulles et des cristaux !

Un exemple de séparation automatisée est illustré Figure 3- 3 et Figure 3- 4. La comparaison avec la séparation manuelle permet de quantifier un taux d'erreur de séparation en nombre (ordre de 8%) ou en surface (ordre de 5%). Les erreurs sont importantes, mais à relativiser en fonction de la complexité des images. Elles restent importantes en nombre mais sont plus faibles en surface.

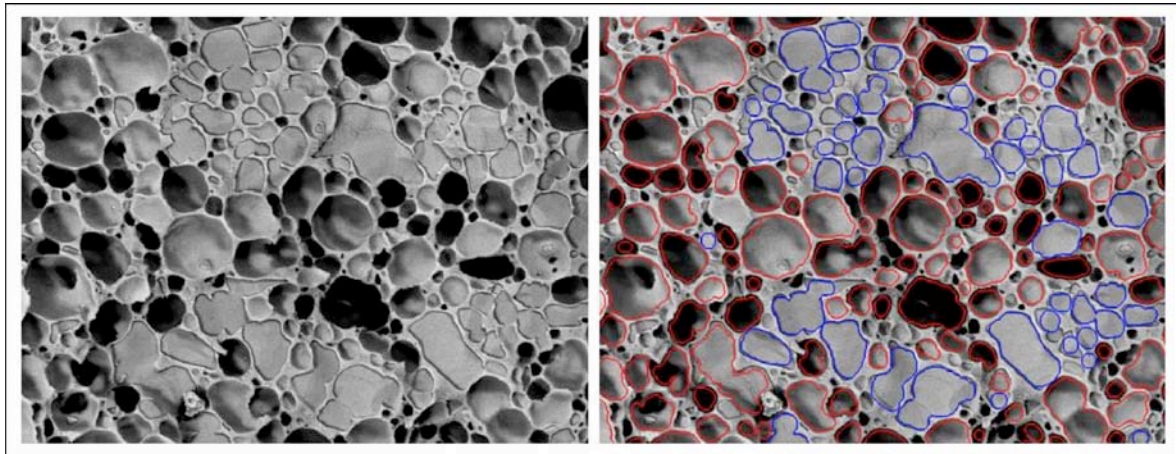


Figure 3- 3 : A gauche : image initiale cryo-MEB; A droite : identification bulles (rouge) et cristaux (bleu).

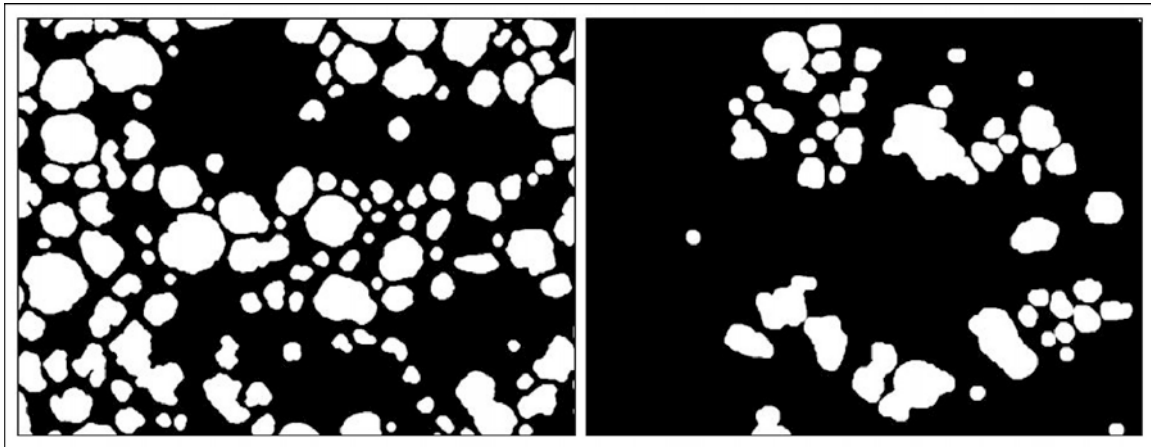


Figure 3- 4 : A gauche : image binaire des bulles ; A droite : image binaire des cristaux

## 5.4 Granularités

Une fois la séparation des bulles et des cristaux effectuée, il est possible d'analyser les phases bulles et cristaux séparées pour en extraire de nombreuses informations, par exemple :

- l'intercept (occurrence dans une direction donnée, non décrit dans ce manuscrit),
- la granulométrie (distribution de taille et de forme)
- les pourcentages de phase 2D : en considérant le système binaire "bulles + cristaux" ou le système ternaire "bulles + cristaux + matrice".

Dans la situation des entités détectés de la crème glacée (bulles et cristaux), une analyse statistique a été menée en prenant en compte les corrections de bord d'image. Les conclusions font apparaître la nécessité d'analyser au moins 300 objets pour avoir un diamètre moyen arithmétique en nombre (diamètre de la sphère de même surface) stable à 1%.

## 5.5 Corrélation

Après avoir déterminé des informations dimensionnelles assez classiques, il semblait également pertinent de mettre en place des descripteurs de positionnement moyens des entités dans une phase donnée bulles ou cristaux (auto-corrélation) ou en comparant les deux phases (inter-corrélation). Le principe repose sur la comparaison de deux images (bulles-bulles, cristaux-cristaux ou bulles-cristaux) que l'on déplace dans une direction donnée et qui permet de voir comment les objets d'une images son corrélés à ceux de l'image déplacée d'une

distance donnée. L'information de corrélation est transcrite dans un corrélogramme qui met en évidence des tailles et des distances de séparation caractéristiques des entités comparées (Voiron 1995). La Figure 3- 5 permet de visualiser le principe du corrélogramme dans un cas d'école simple.

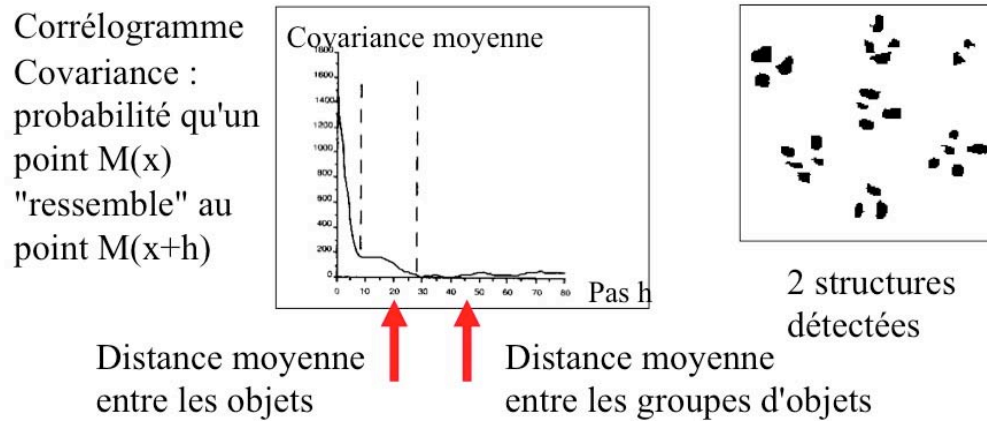


Figure 3- 5 : Principe du corrélogramme dans un cas d'école simple

La Figure 3- 6 permet de visualiser les paramètres de corrélations retenus dans l'étude.

Descripteurs	Méthodes utilisées
- Taille moyenne bulles (TBA)	Auto-corrélation image des bulles
- Taille moyenne cristaux (TCA)	Auto-corrélation image des cristaux
- Distance moyenne globale de séparation des phases (DBCI)	Inter-corrélations entre une image des bulles et une image des cristaux
- Taille moyenne globale de l'ensemble des bulles et des cristaux confondus (TBCI).	

Figure 3- 6 Descripteurs de corrélation des images

## 5.6 Distance au plus proche voisin

Afin d'avoir une information simple de l'organisation des entités dans la crème glacée, une information de distance basée sur la distance au plus proche voisin a été implémenté par nos

soins dans Aphelion. La macro-instruction développée permet de déterminer une distance caractéristique bulles-bulles (DBBD), cristaux-cristaux (DCCD) et bulles-cristaux (DBCD).

## 5.7 Concentration et ségrégation

Dans le cadre des hypothèses de dégradation due à la ségrégation de phase décrite dans la partie 3, un travail important de détermination de paramètres de ségrégation a été mené. En fin de compte, plus de 20 paramètres ont été définis pour mettre en évidence le phénomène en considérant soit les bulles, soit les cristaux. Une partie importante de la suite de l'étude a consisté à réduire leur nombre pour ne garder que les paramètres indépendants et discriminants.

De façon simplifiée, on peut définir une information en nombre ou en surface à trois échelles différentes :

- locale dans la zone d'investigation (cf Figure 3- 7)
- moyenne par image (moyenne niveau 1)
- globale sur l'ensemble des images de l'échantillon (moyenne niveau 2)

Par exemple : on s'intéresse au nombre des cristaux  $NCC$

- on parcourt une image pour calculer les  $NCC$  localement
- on calcule ensuite  $\overline{NCC}$ , la moyenne des  $NCC$  sur l'ensemble des zones d'investigation d'une image.
- enfin, on calcule  $\overline{\overline{NCC}}$ , la moyenne des  $\overline{NCC}$ , sur toutes les images d'un échantillon.

Pour ne pas surcharger le manuscrit je ne donnerais ici que 2 exemples illustratifs des définitions des paramètres de base, un en nombre et un en surface :

- la fraction **moyenne locale** en nombre de bulles **dans les zones d'investigation** par image s'écrit :

$$\overline{XNB} = \overline{NBB / (NBB + NCC)} \quad (3-1)$$

Avec  $NBB$  (resp.  $NCC$ ) le nombre local de bulles (resp. cristaux)

- la fraction **moyenne globale** en surface de cristaux **sur l'ensemble des images et sur l'ensemble des échantillons** s'écrit :

$$\overline{\overline{YSC}} = \overline{\overline{SoC}} / (\overline{\overline{SoC}} + \overline{\overline{SoB}}) \quad (3-2)$$

Avec *SoB* (resp. *SoC*) la surface totale des bulles (resp. cristaux) détectée sur une image

### 5.7.1 Concentration

Pour pouvoir caractériser la répartition spatiale des bulles et des cristaux, nous avons défini des indices de concentration en nombre et en surface, de manière à **comparer la valeur de la concentration locale dans les zones d'investigation, en moyenne sur l'ensemble d'une image, à la concentration globale sur l'ensemble d'un échantillon**. Quand le ratio local/global est égal à 1, cela signifie que la répartition en nombre et en surface est la même localement et globalement, ce qui veut dire que la répartition des particules est homogène (aléatoire). Si le ratio est inférieur à 1, cela signifie que les particules sont localement plus diluées que globalement, ce qui n'est pas envisageable dans le cadre de nos images. Par contre, si le ratio est supérieur à 1, cela signifie que les particules sont localement plus concentrées que globalement, et qu'il y a donc une répartition inhomogène : on est en présence de ségrégation.

Voici un exemple de définition générique d'un indice moyen de concentration en surface pour les cristaux :

$$\overline{ICSC} = \overline{\text{concentration locale} / \text{concentration globale}} \quad (3-3)$$

Le calcul de la variance de la concentration en surface peut apporter un plus par rapport au calcul des indices de concentration au niveau de la mise en évidence de la ségrégation. En effet, dans le cas des indices de concentration, la valeur de la concentration locale est une valeur moyenne sur un grand nombre de zone d'investigation. Donc si la ségrégation n'est pas très prononcée, le calcul de la moyenne locale va « gommer » les zones de sur-concentration et de sous-concentration. Par contre, en faisant le calcul de la variance de la concentration locale sur l'ensemble d'une image, il n'y aura pas de masquage des zones sur-concentrées et sous concentré. Dans ce cas, **plus la variance sera élevée, et plus il y aura une différence**

**dans la répartition de la concentration en surface des particules, ce qui correspond à de la ségrégation.**

### 5.7.2 Ségrégation

Les indices de ségrégation sont des paramètres complexes permettant de comparer les valeurs locales et globales de **fraction** (en nombre ou en surface) de bulles ou de cristaux. Ces indices sont dérivés des travaux de P. V. Danckwerts (1952) sur l'échelle de ségrégation. L'intérêt des indices de ségrégation par rapport aux indices de concentration, est que l'information exploitée tient compte en même temps des deux populations, contrairement aux indices de concentration qui sont calculés indépendamment pour les bulles et les cristaux.

Voici un exemple de définition d'un indice moyen de ségrégation en surface pour les cristaux :

$$\overline{ISSC} = \frac{\left( \overline{XSC - \overline{YSC}} \right)}{\left( 1 - \overline{YSC} \right)} \quad (3-4)$$

Avec -  $XSC$  la fraction locale en surface des cristaux et

-  $\overline{YSC}$  la fraction moyenne globale en surface des cristaux sur l'ensemble des images et sur l'ensemble des échantillons.

Quand l'indice de ségrégation est égal à 0, cela signifie que l'entourage moyen local autour des particules correspond à l'entourage moyen global autour des particules sur l'ensemble des images, c'est-à-dire que nous avons une répartition homogène et aléatoire des particules. Quand l'indice est positif, cela signifie que l'entourage moyen local est supérieur à l'entourage moyen global, c'est-à-dire que la répartition n'est plus aléatoire et qu'il y a ségrégation. Quand l'indice est négatif, cela correspondrait plutôt à un état de dilution par rapport à l'entourage global sur l'image.



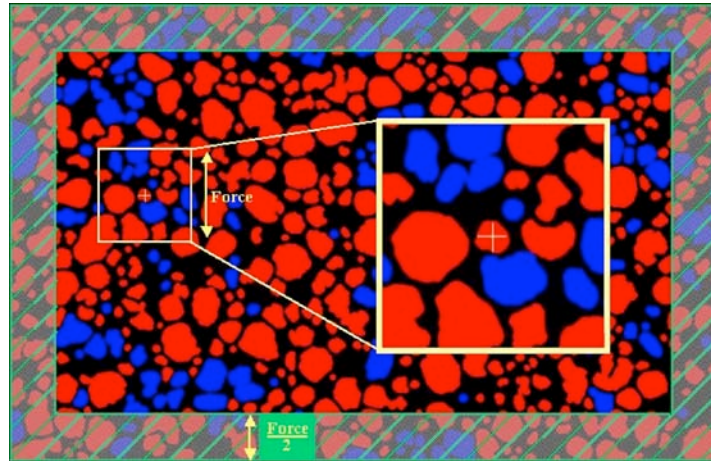


Figure 3- 7 : Schéma de la zone d'exclusion et de la zone d'investigation

Ce qu'il faut retenir dans la démarche : on cherche à comparer les informations locales (zone d'image) et globales (sur l'ensemble des images d'un échantillon), soit en indice de concentration (moyenne ou variance en nombre ou surface), soit en indice de ségrégation (moyenne en nombre ou surface).

## 5.8 Conclusions

Cette partie consacrée aux outils d'analyse d'image a constitué une partie importante du temps de la thèse. L'objectif était de se constituer une boîte d'outil la plus exhaustive possible afin de pouvoir répondre à la problématique scientifique de l'industriel. Le travail a été exploratoire et innovant pour certains critères développés spécifiquement. Certains ont donnés des résultats pertinents en terme de sensibilité et de discrimination (taille, corrélation ou distance au plus proche voisin par exemple) et d'autres ont été abandonnés (texture par exemple).

## 6. Des caractérisations classiques à la mise en évidence de la ségrégation par des descripteurs innovants

### 6.1 Introduction

Pour illustrer la démarche adoptée, nous allons montrer un exemple d'étude développé pendant la thèse de Sébastien Le Rhun. Dans cette étude, nous avons utilisé la théorie des plans d'expérience pour atteindre deux objectifs. Le premier objectif est d'étudier l'influence de certains paramètres de fabrication sur la structure microscopique et la texture sensorielle du produit. Le second objectif, qui est en fait une lecture différente du premier, est de générer des produits possédant différentes structures microscopiques, et en particulier différents états de ségrégation. Il s'agit ainsi d'étudier comment le phénomène de ségrégation peut être caractérisé, voire quantifié, par analyse sensorielle et analyse d'image.

### 6.2 Plan d'expérience choisi

Nous avons choisi d'utiliser un plan factoriel complet à trois facteurs et deux niveaux avec un point central qui correspond à peu près au point de fonctionnement standard du système industriel (Figure 3- 8). Cela représente  $2^3+1=9$  échantillons différents.

Pour notre plan d'expérience, nous identifions :

- **les facteurs** (ou variable d'entrée) : les trois paramètres du procédé de fabrication (température de glaçage, vitesse du batteur et débit de crème glacée)
- **les réponses** :
  - les paramètres de structure (détaillés en partie plus haut)
  - les attributs sensoriels (cf. 4.)
  - le pourcentage de matière grasse agglomérée (PMGA)
  - le pourcentage d'aggrégation des bulles (PA)
  - la taille des bulles et des cristaux par microscopie optique

		Niveau -1	-7	50	100
		Niveau 0	-6	75	150
		Niveau +1	-5	100	200

N° d'échantillon	Répétition du	Jour de production	Température sortie freezer (°C)	Vitesse du batteur (%)	Débit de crème glacée (L/h)
Process 1	-	16-03-2004	-7	50	100
Process 2	-	16-03-2004	-7	100	200
Process 3	-	16-03-2004	-6	75	150
Process 4	-	16-03-2004	-5	50	200
Process 5	-	16-03-2004	-5	100	100
Process 6	-	17-03-2004	-5	100	200
Process 7	-	17-03-2004	-5	50	100
Process 8	-	17-03-2004	-6	75	150
Process 9	-	17-03-2004	-7	100	100
Process 10	-	17-03-2004	-7	50	200
Process 11	10	16-03-2004	-7	50	200
Process 12	5	17-03-2004	-5	100	100
Process 13	3 et 8	16-03-2004	-6	75	150
Process 14	1	17-03-2004	-7	50	100
Process 15	6	16-03-2004	-5	100	200

Figure 3- 8 : Détails des conditions opératoires du plan d'expérience étudié

Le domaine expérimental défini par le plan d'expérience choisi, peut paraître très étroit. Cependant, en terme de crème glacée, des études préliminaires ont montré que le domaine de variation de chaque facteur, même limité, avait une influence sur les réponses que sont la structure microscopique et la texture sensorielle.

### 6.3 Corrélation entre les paramètres de structure

En fin de compte, la méthodologie de caractérisation permet de fournir presque une centaine de paramètres ! Un traitement statistique non montré ici (analyse de variance) permet de ne retenir que les réponses discriminantes et significatives. Une seconde étape permet également de limiter le nombre de données en étudiant les corrélations qui existent entre les paramètres de structure.

Une illustration du travail effectué concerne la corrélation entre les nombres (bulles, resp. cristaux) et les tailles (bulles, resp. cristaux) visualisé sur la Figure 3- 9. Ce résultat est en fait attendu, car on travaille à recette constante, donc avec des pourcentages de phase volumique constants.

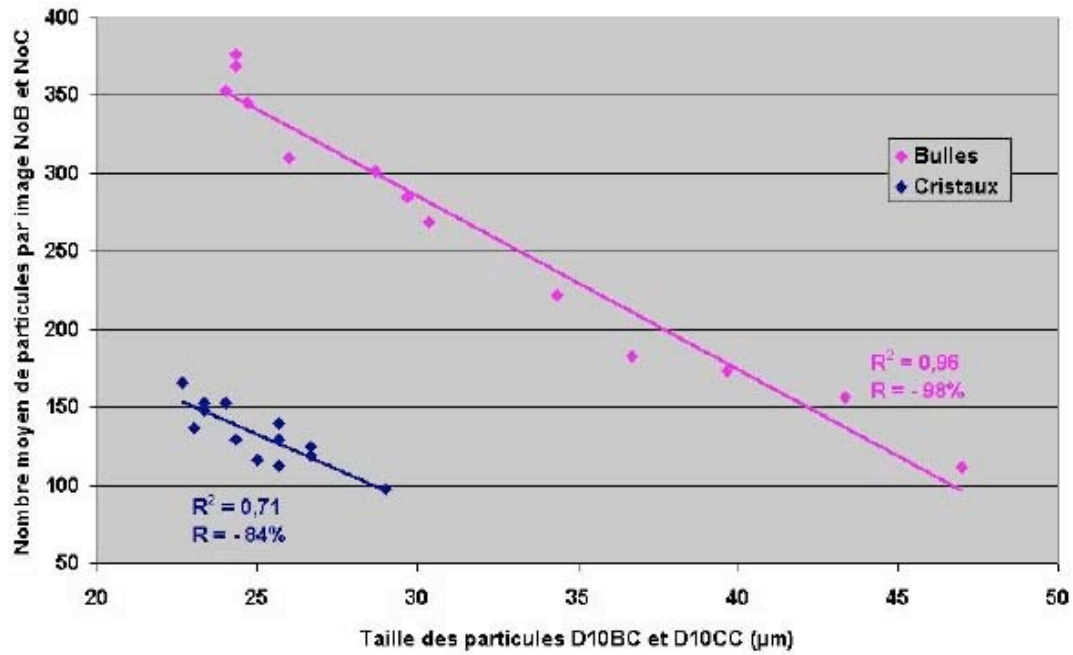


Figure 3- 9 : Corrélation entre le nombre de particules par image et la taille des particules correspondantes, obtenue par la granularité

Autrement, il est intéressant de constater que de la taille des bulles est anti-corrélée avec le pourcentage de matière grasse agglomérée (Figure 3- 10), qui est lui-même anti-corrélé avec le pourcentage d'agrégation des bulles (Figure 3- 11). Ceci est tout à fait en accord avec la littérature (Chang 2000) qui explique que c'est la matière grasse agglomérée qui stabilise les bulles d'air pendant le glaçage.

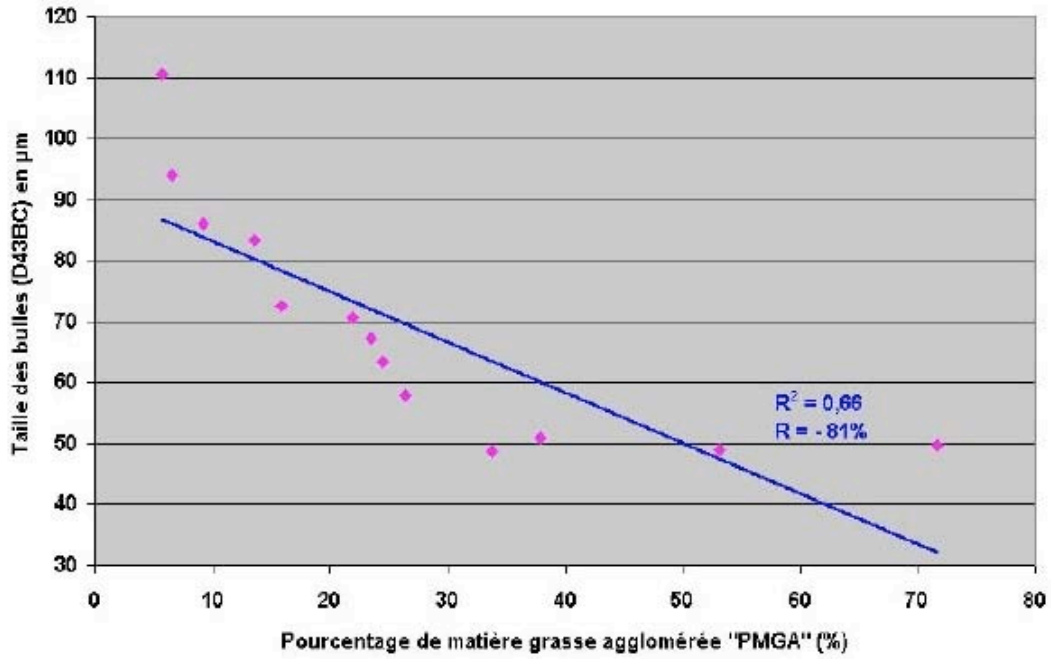


Figure 3- 10 : Corrélation entre la taille des bulles et le pourcentage de matière grasse agglomérée

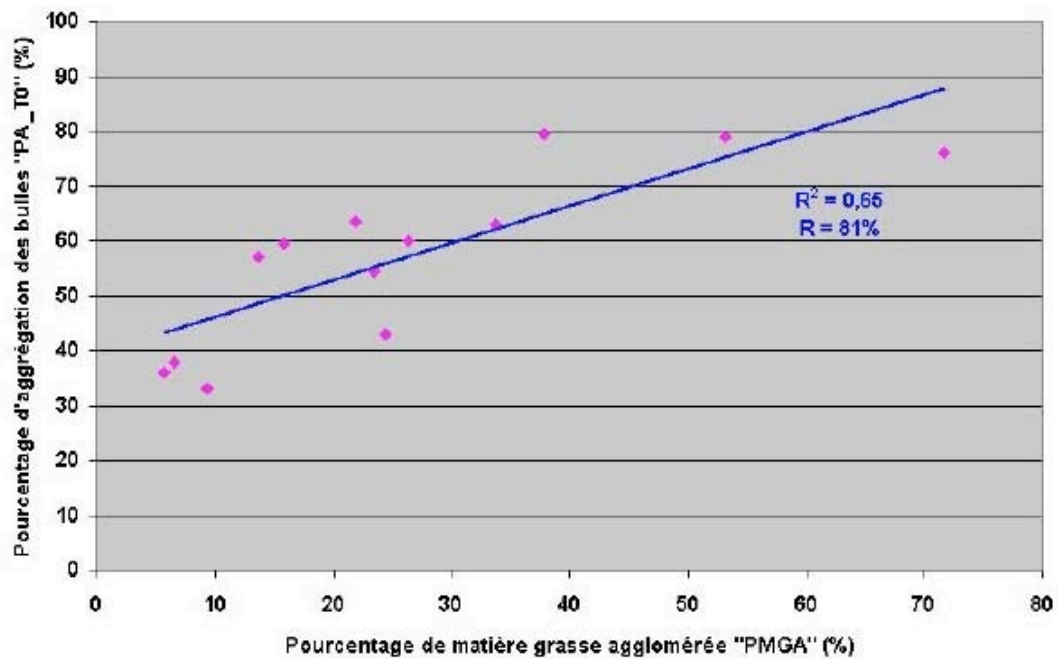


Figure 3- 11 : Corrélation entre le pourcentage d'aggrégation des bulles et le pourcentage de matière grasse agglomérée

Pour conclure sur les résultats de paramètres de taille et de nombre, on peut dire que cette analyse permet non seulement de voir que les paramètres sont reliés entre eux (ce qui permettra donc de diminuer le nombre de paramètres caractéristiques dans la suite des analyses), mais également que ces relations traduisent une réalité physique attendue. Ceci donne une validation a posteriori des paramètres structuraux obtenus.

## 6.4 Problématique de la ségrégation

### 6.4.1 Existence de la ségrégation

Le plan d'expérience choisi avait pour but, entre autres, de créer, à partir d'une même recette, des structures microscopiques différentes, idéalement des états de ségrégation différents. L'étude visuelle systématique de l'ensemble des 885 images a permis d'observer de nombreux cas de ségrégation, au sens d'une répartition non homogène et non aléatoire des particules. La Figure 3- 12 illustre un cas concret de ségrégation des cristaux sur une image significative du Process 11.

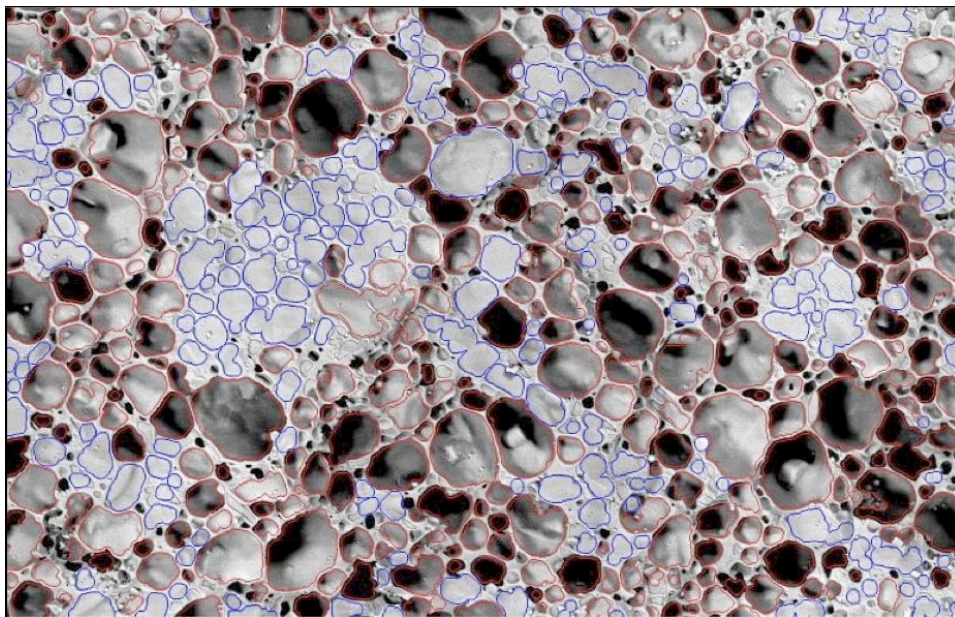


Figure 3- 12 : Exemple d'un cas de ségrégation très visible au niveau des cristaux (Process 11)

Dans la suite, sur les 56 paramètres étudiés, 49 paramètres ont été trouvés comme discriminants à l'issue de l'analyse de la variance. Une première analyse de corrélation 2 à 2



nous a permis de sélectionner 26 paramètres, en fonction des valeurs des corrélations, mais aussi de l'intérêt de ces paramètres.

#### 6.4.2 Les paramètres de ségrégation

Dans cette partie nous allons illustrer l'utilisation de paramètres de ségrégation qui permettent effectivement de donner de l'information sur l'état de ségrégation de nos échantillons. En effet, certains paramètres définis initialement permettent de bien mettre en évidence des cas de ségrégation d'images "modèle" mais ne permettent pas toujours de conclure sur l'état de ségrégation des images réelles.

Dans notre situation d'étude, on constate que le paramètre de variance de la concentration en surface des cristaux VCSC1, dont le calcul n'est pas directement relié aux nombres et aux surfaces des particules semble être lié à un état de ségrégation.

Si l'on avait une répartition homogène des cristaux sur l'image, la concentration locale en surface de cristaux serait la même en tout point de l'image, et donc le paramètre VCSC1 serait nul. Or, si on classe l'ensemble des 71 images du Process 11 selon la valeur de VCSC1, on constate en effet que plus VCSC1 est élevé, plus on observe un état ségrégué sur l'image. Ceci est retranscrit sur la Figure 3- 13 avec les extrêmes : ségrégation minimale à gauche et ségrégation maximale à droite.

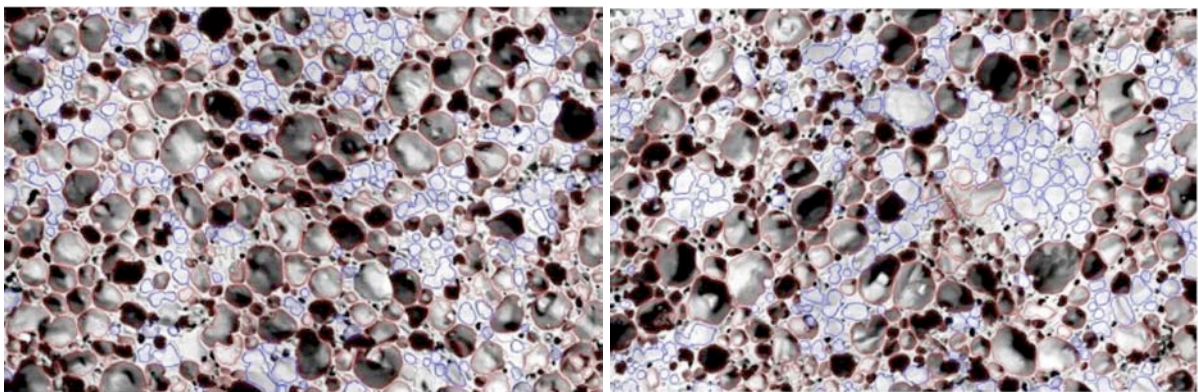


Figure 3- 13 : Cas extrêmes de ségrégation au niveau des cristaux pour le process 11 : mini à gauche, maxi à droite

Le paramètre VCSB1, qui est le même que VCSC1 mais pour les bulles, ne permet pas de classer de la même manière les différents cas de ségrégation des bulles. Cela nous pousserait à penser que l'effet de la ségrégation serait plus important au niveau des cristaux qu'au niveau des bulles.

Avec les indices de concentration, on met en évidence également que la ségrégation est toujours moindre pour les bulles que pour les cristaux. Ceci peut s'admettre facilement car sachant qu'il y a environ 75% de surface de bulles et 25% de surface de cristaux sur une image (en moyenne, par calcul sur les 885 images du plan), il est beaucoup plus facile d'effectuer plusieurs regroupements de cristaux entourés de bulles que l'inverse.

En d'autres termes, la phase bulles ne se comporte pas vraiment comme une phase dispersée, mais plutôt comme une phase continue dans laquelle se retrouveraient dispersés les cristaux.

## **6.5 Corrélation Structure – Texture sensorielle**

Nous avons constaté que **tous les paramètres de structure influaient sur les cinq attributs sensoriels en bouche**, en même temps et toujours selon une même tendance. Soit un paramètre de structure est anti-corrélé avec les paramètres Cold, Melting Rate et corrélé avec les paramètres Smooth, Chewy et Mouth Coating, soit il est corrélé avec les paramètres Cold, Melting Rate et anti-corrélé avec les paramètres Smooth, Chewy et Mouth Coating.

En quelques mots, plus les particules (bulles et cristaux) sont petites, plus la qualité sensorielle du produit est élevée, plus il fondra lentement et dans une moindre proportion. Cela est tout à fait cohérent avec ce que l'on trouve dans la littérature. Cela valide a posteriori tout le travail méthodologique préliminaire.

En ce qui concerne les paramètres de ségrégation, en fin de compte, il ne semblerait y avoir une corrélation que entre la qualité sensorielle et la variance de la concentration en surface des cristaux VCSC1 (Figure 3- 14) et l'indice de ségrégation en surface des cristaux ISSC1 (Figure 3- 15).



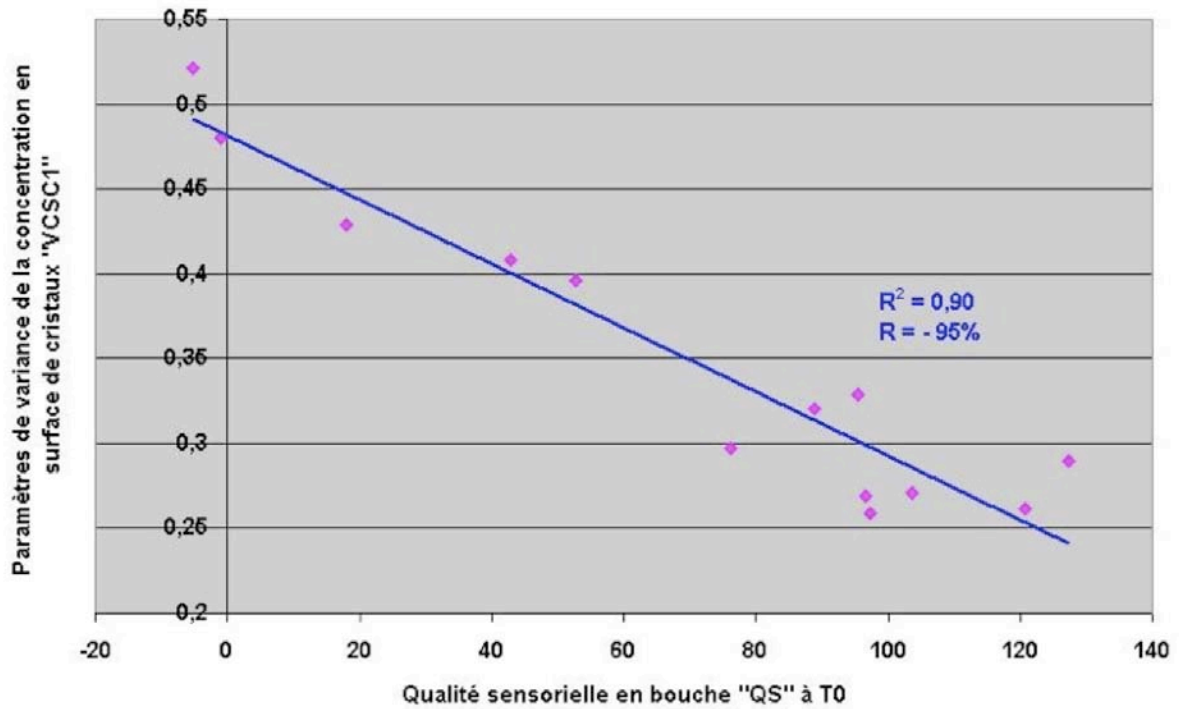


Figure 3- 14 : Corrélation entre la variance de la conscentration en surface des cristaux VCSC1 et la qualité sensorielle QS

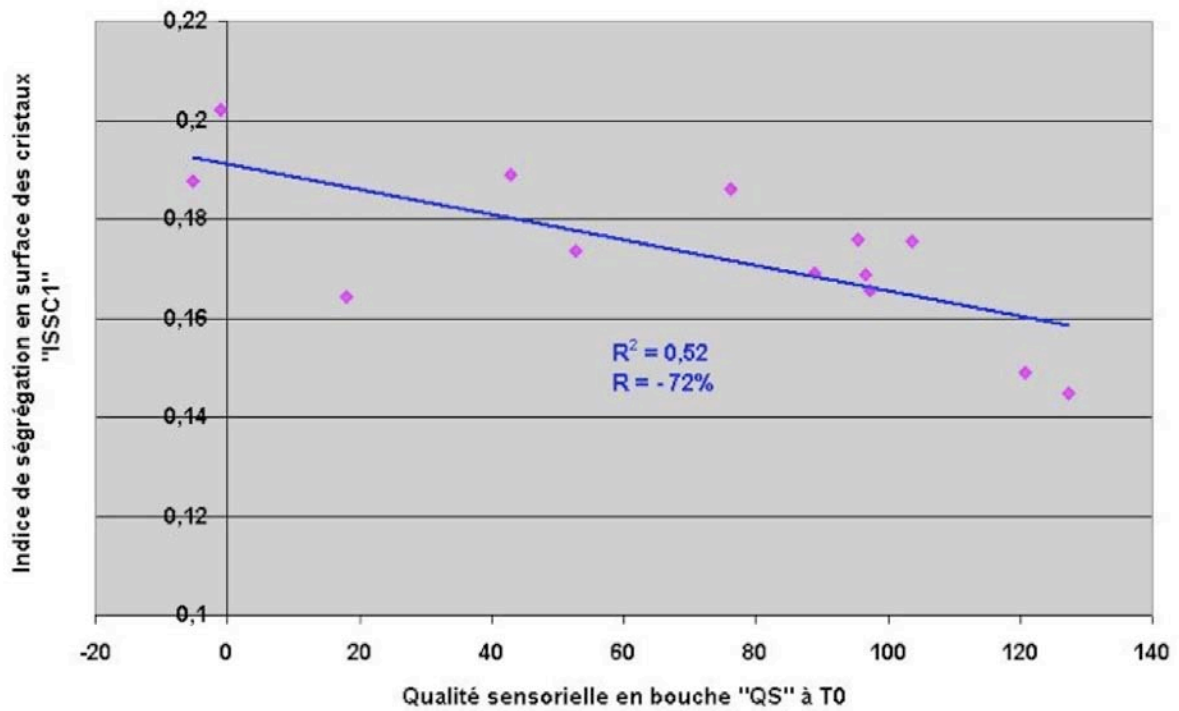


Figure 3- 15 : Corrélation entre l'indice de ségrégation en surface des cristaux ISSC1 et la qualité sensorielle QS

## **7. Conclusion du chapitre**

A la fin de cette thèse, on est encore loin de l'objectif à long terme qui permettrait de prédire les propriétés sensorielles à partir des paramètres procédés et de la recette. Mais le premier pas est franchi et les tendances observées sont prometteuses.

Au niveau de l'analyse de la structure, on conclut que pour une recette donnée, l'ensemble des corrélations entre les différents paramètres de structure est déterminé par la relation qui existe entre le nombre, la taille et la distance de séparation entre les différentes particules : la taille est anti-corrélée avec le nombre et la distance de séparation (qui sont corrélés entre eux).

De plus, la bonne adéquation qui existe entre les résultats des différentes méthodes de détermination de la taille des particules (microscopie optique et microscopie électronique par granularité et par auto-corrélation) permet de valider plus précisément l'ensemble de la partie analyse d'image de notre procédure. C'est une réelle avancée en terme de caractérisation simultanée par détection et séparation automatique des bulles et des cristaux à partir des images de crèmes glacées issues de la microscopie électronique. En effet, cette technique n'est généralement utilisée que de façon qualitative.

En ce qui concerne la ségrégation physique des bulles et des cristaux dans les crèmes glacées, oui elle existe et peut être quantifiée avec la variance de la concentration locale en surface des cristaux. Notre travail, exploratoire et préliminaire à ce sujet, apporte cependant différents éléments de compréhension, et un grand nombre de nouvelles pistes d'exploration.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Adapa, S , Schmidt, K A , Jeon, I J , Herald, T J and Flores, R A , (2000) Mechanisms of ice crystallization and recrystallization in ice cream: a review, *Food Reviews International*, 16 (3) 259-271
- Arbuckle, W S , Marshall T T (1986) *Ice Cream*, 4th Ed , AVI Publishing Compagny, Inc , Westport, CT
- Berger, K G , Friberg, S E and Larsson, K , (1997) *Ice cream*, Food emulsions, 3rd edition, 413-490
- Chang, Y H , (2000) Air cell measurement in dairy foam systems, Thesis presented to the University of Wisconsin-Madison
- Clarke, C , (2000) Ice recrystallisation: a review of the influence of stabilizers and other agents, *Inter Ice Conference*
- Coster, M and Chermant, L , (1989) *Précis d'analyse d'images*, Edition du CNRS 1989, Paris
- Danckwerts, P V, (1952) The definition and measurement of some characteristics of mixtures, *Applied Sciences Research*, Section A, Vol 3 279-296
- Donhowe, D P and Hartel, R W , (1996) Recrystallization of ice in ice cream during controlled accelerated storage, *International Dairy Journal*, 6 (11/12) 1191-1208
- Dubey, U K and White, C H , (1997) Ice cream shrinkage : a problem for the ice cream industry, *Journal of dairy science*, 80 (12) 3439-3444
- Hartel, R W , (1998) Mechanisms and kinetics of recrystallization in ice cream, *The properties of water in foods*, 287-328
- Slade, L and Levine, H , (1991) Beyond water activity : recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Crit Rev Food Sci Nutr* , 30 115-360
- Serra, J , (1982) *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press, Londres
- Souchier Catherine, *Analyse d'images*, Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule P855.
- Turan, S , Kirkland, M , Trusty, P A and Campbell, I , (1999) Ingredient interaction : fat and air in ice cream, *Dairy Industries International*, 64 (1) 27-31
- Underwood, E E , (1970) *Quantitative Stereology*, ADDISON-WESLEY
- Voiron, C , (1995) *Analyse spatiale et analyse d'images*, GIP RECLUS



## **CHAPITRE 4 : Forme solide (enrobage en voie sèche)**



## **CHAPITRE 4 : Forme solide (enrobage en voie sèche)**

<b>1. Introduction et problématique.....</b>	<b>2</b>
<b>2. L'enrobage en voie sèche .....</b>	<b>5</b>
2.1. Phénoménologie .....	5
2.2. Les procédés .....	6
2.3. Les techniques de caractérisation.....	7
<b>3. Le projet Biopowders.....</b>	<b>8</b>
3.1. Objectifs .....	8
3.2. Influence de l'appareillage et de la taille des poudres.....	10
3.3. Etude de l'hydrodynamique et de la température .....	12
3.4. Comparaison énergétique .....	14
<b>4. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>17</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>19</b>

## 1. Introduction et problématique

Ce troisième axe de recherche développé à l'Ecole des Mines d'Albi constitue un tournant dans ma carrière en 2004 avec un retour aux formes solides, que j'avais étudiées au cours de ma thèse. Même si dans la démarche, l'approche génie des procédés reste toujours la même : analyse du système complexe et simplification, caractérisation et modélisation. Ce Chapitre 4 sera donc consacré à la description de cette nouvelle implication qui constitue à ce jour un axe majeur que je souhaite continuer à développer dans un axe général "mise en forme de poudres et caractérisation". Le choix a été fait ici de ne donner que la synthèse des démarches pour ne pas trop surcharger le manuscrit et faire ressortir la structuration choisie de la recherche.

L'opération d'enrobage en voie sèche est une technique de modification des propriétés de surface de poudres très complexe, mais également très intéressante pour l'industriel. En effet, par rapport aux techniques d'enrobage / encapsulation classiques, elle ne requiert pas de solvant (donc pas d'opération ultérieure de séchage), elle est rapide et assez simple à mettre en œuvre.

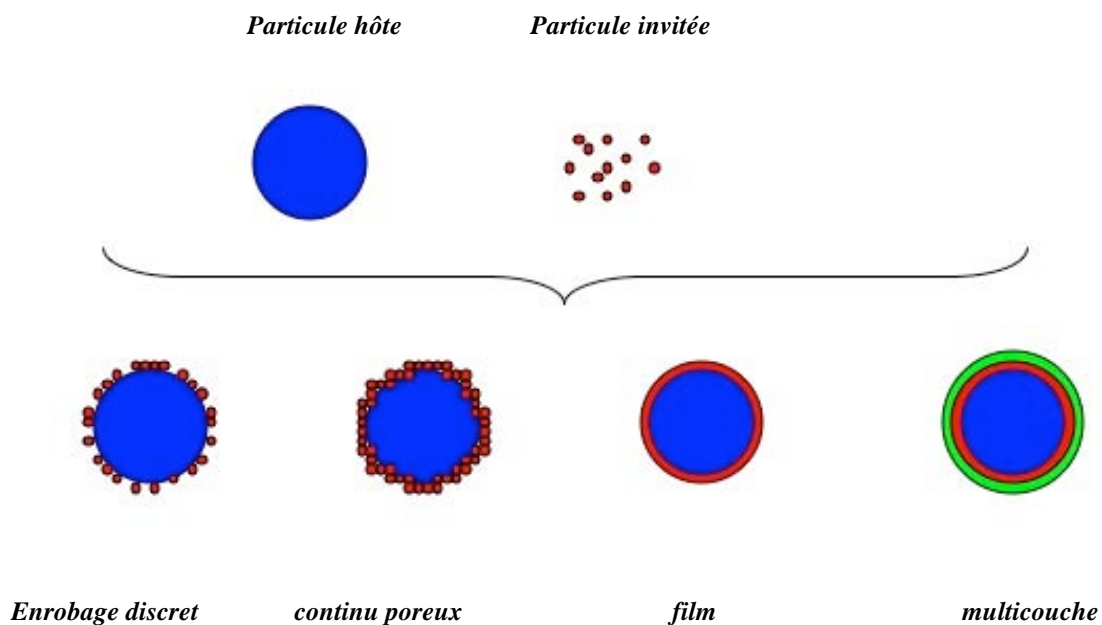


Figure 4- 1 : Principe de l'enrobage en voie sèche.



Elle consiste à mélanger des particules hôtes avec des particules invitées (ratio de taille entre 10 et 100) pour former des particules composites afin de modifier les propriétés des hôtes ou des invitées. Suite au mélange de particules hôtes (grosses) et invitées (fines) on peut obtenir un enrobage discret, continu poreux, en film ou en multicouche (Figure 4- 1).

La problématique peut se visualiser par un ensemble d'interactions couplées entre le procédé utilisé, les propriétés des produits utilisés et les propriétés d'usage recherchées (Figure 4- 2). La bonne connaissance du procédé, de l'influence des conditions opératoires, ainsi que des propriétés physico-chimiques des produits utilisés sont un prérequis nécessaire mais souvent insuffisant à la parfaite maîtrise de l'opération.

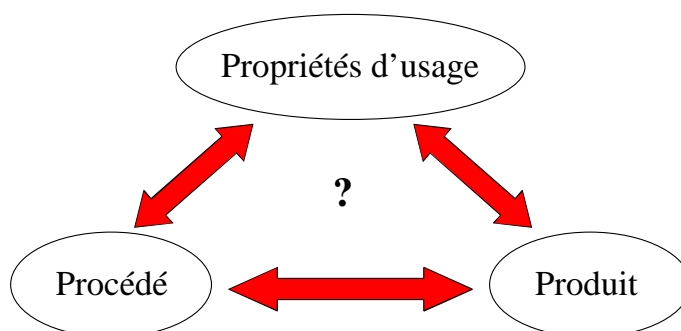
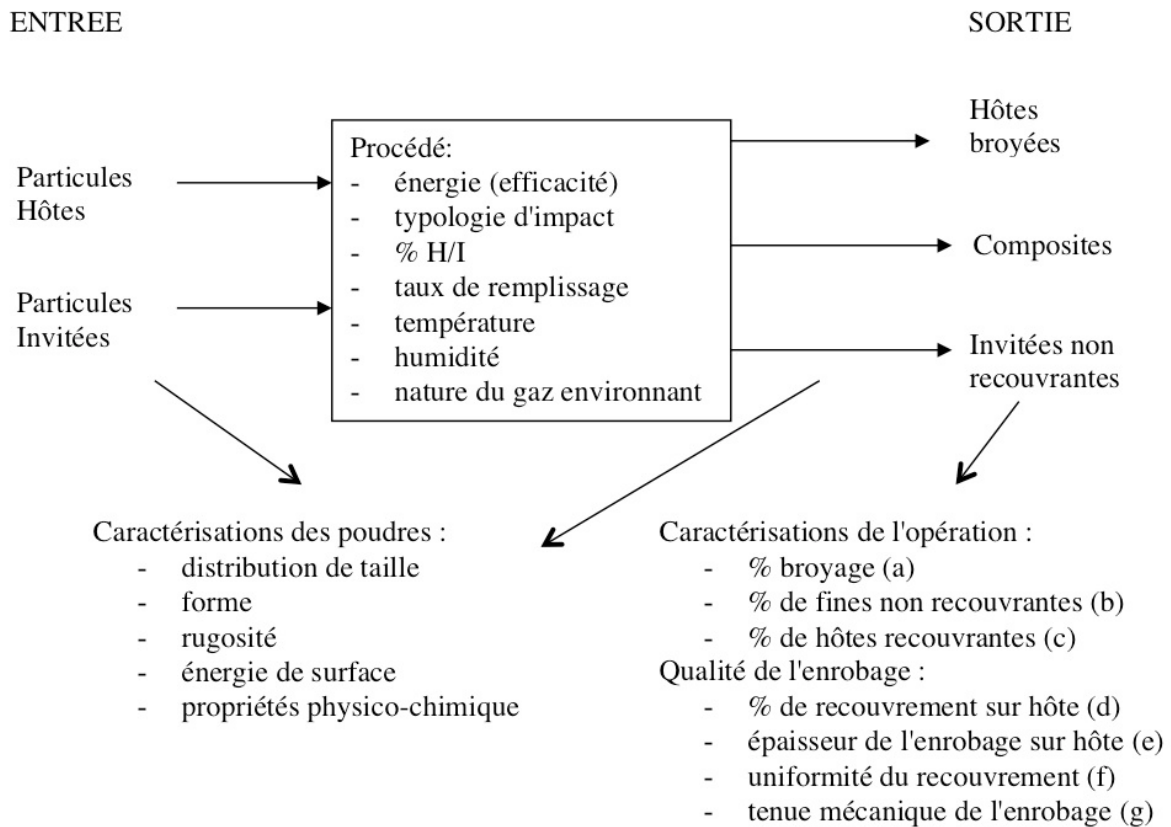


Figure 4- 2 : Problématique générale de l'enrobage en voie sèche.

A l'échelle procédé, la recherche à RAPSODEE vise à comprendre quelles sont les relations entre les caractérisations des produits obtenus et les paramètres du procédé et les caractérisations des particules hôtes et invitées (Figure 4- 3).

Les approches classiquement rencontrées dans la littérature ("*screening*" de faisabilité, "*trial and error*") ne permettent pas de comprendre les mécanismes fondamentaux qui gouvernent le phénomène d'enrobage à sec et qui permettrait de mieux maîtriser le procédé. En conclusion, actuellement, pour une application donnée (une poudre et une propriété d'usage), il n'y a pas de loi prédictive qui fournirait les résultats en fonction de l'appareillage sélectionné. Ceci reste un levier scientifique important qu'il reste à lever.

Afin d'avancer dans la compréhension des phénomènes, il est nécessaire de pouvoir quantifier l'opération (Figure 4- 3, a-c) et la qualité d'enrobage (Figure 4- 3, d-g). Mais des problèmes de mise en œuvre, de résolutions techniques rendent la tâche encore inaccessible actuellement.



**Figure 4- 3 : Thématique de recherche sur l'enrobage en voie sèche à RAPSODEE**

Dans ce qui suit, on commencera par une discussion sur la phénoménologie de l'enrobage en voie sèche et les procédés associés. On insistera ensuite sur le développement des outils de caractérisation de la qualité de l'enrobage : la tenue mécanique et le taux de recouvrement des grosses par les fines particules.

La suite du chapitre détaillera le projet européen Biopowders RTN 2004-2008 et la thèse portée par Serkan Ötles. Il s'est principalement attaché à développer des connaissances au niveau du procédé : hydrodynamique, température et approche énergétique. Après la découverte de la Turquie avec Serkan Ötles, cela va être celle de la Tunisie avec Fredj Kaouach. Recruté en mars 2012 dans le cadre du projet européen Powtech ITN, il prendra la suite du travail et visera à développer la partie caractérisation de l'enrobage avec de nouvelles techniques. J'en parlerai à la fin de ce mémoire.

## 2. L'enrobage en voie sèche

### 2.1. Phénoménologie

L'enrobage en voie sèche est une technique de modification de surface de poudres qui date du début des années 1980. Elle a été découverte un peu par hasard au Japon par l'équipe du Professeur Koishi de l'Université des Sciences de Tokyo (Koishi 1983). Ils ont réalisé qu'il était possible d'utiliser un appareillage de broyage ultra-fin pour pratiquer de l'enrobage en voie sèche. Le principe en est très simple : il suffit d'y mettre deux poudres différentes qui vont se mélanger et créer de nouvelles particules hybrides aux propriétés intéressantes.

Mais si l'on mélange et que l'on agite deux poudres, rien ne dit qu'un enrobage fonctionnel va se développer. Comme cela est rappelé sur la Figure 4- 4, lorsque deux particules se rencontrent elles peuvent simplement "rebondir" ou se briser. Dans la suite on va se restreindre au cas où les particules peuvent interagir.

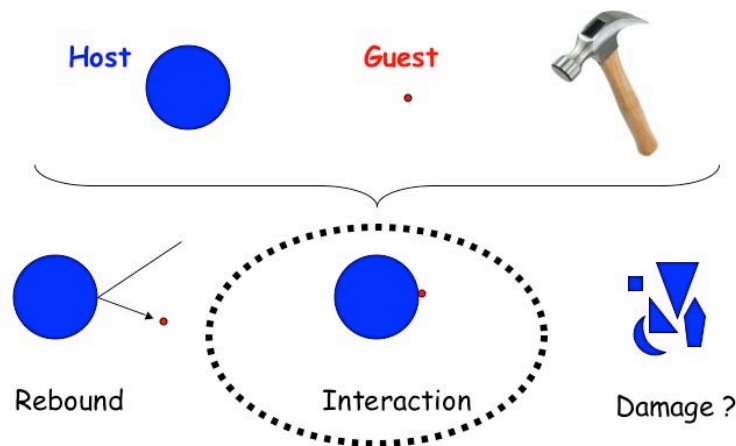


Figure 4- 4 : Les scénarii possibles lors de la sollicitation mécanique d'un mélange de poudres

Pour résumer, l'enrobage en voie sèche est une succession de deux phénomènes : un mélange simple ordonné suite à la désagglomération des fines et une augmentation de la tenue mécanique de l'enrobage par des phénomènes mécaniques et/ou physico-chimiques. La conséquence de l'opération est la formation d'une particule composite avec une bonne tenue mécanique de son enrobage (que le simple mélange ne permet pas d'atteindre).

## 2.2. Les procédés

Il existe dans l'industrie (alimentaire, du toner, des céramiques, pharmaceutique) de nombreux appareillages d'enrobage en voie sèche. On les catégorise souvent en fonction de leur niveau des contraintes mécaniques d'agitation et en fonction de la taille maximale des particules admissibles. Mais les agitateurs, les formes des cuves et les niveaux de contraintes (impact, cisaillement, compression, accélération) sont tous très différents. Grâce à l'énergie fournie aux poudres, les particules sont désagglomérées, déformées, brisées, chauffées parfois jusqu'à un niveau moléculaire (mécanochimie).

Dans le cadre de ce travail, 3 procédés ont été utilisés (Figure 4- 5).


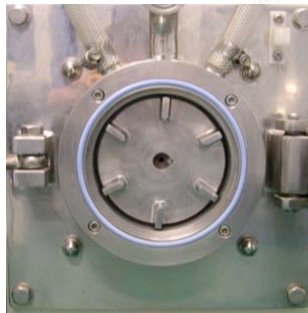



	Hybridizer NHS-0	Cyclomix 1L	Turbula Blender T2F
<b>Agitation</b>	Rotor à 6 pales 12cm	6 ensembles de pales	Tube ou flacon remué jusqu'à 2L
<b>Rotation</b>	Jusqu'à 16.000 rpm (100m/s)	Jusqu'à 3.000 rpm (20m/s)	23-101 min <sup>-1</sup> (1,5m/s)
<b>Echantillon</b>	30-50 g	0,5 litre	< 10 kg
	 	 	
<b>Remarques</b>	Tube de recirculation Double enveloppe	Recirculation par remontée aux parois Double enveloppe	Mouvement complexe

Figure 4- 5 : Installations de mélanges utilisées dans le Chapitre 4

### 2.3. Les techniques de caractérisation

Les techniques rassemblées dans ce paragraphe sont limitées à celles qui ont été testées avec succès pour caractériser la qualité de l'enrobage par Serkan Ötles au cours de sa thèse (Tableau 4- 1). Ces techniques ne sont pas nouvelles, mais leur utilisation est souvent originale dans la méthodologie développée pour en extraire de l'information pertinente.

Techniques	Objectifs et fonctionnement	Remarques
Granulomètre Malvern	Estimation de la tenue mécanique de l'enrobage ("coating strength")	Précision de la pression minimale du détachement  Risque de fragmentation limité par le choix de particules modèles adaptées.
AFM	Estimation du recouvrement à partir des courbes de contact	Nécessité d'un grand nombre de mesures pour la validité statistique
Rhéomètre FT4	Estimation d'une résistance de l'enrobage par modification du profil rhéologique	Sensibilité limitée  Risque d'attrition non observée
MEB	Visualisation du recouvrement des particules hôtes par les particules invitées en fonction de leur nombre atomique Z	Il faut des nombres atomiques Z différents pour les poudres hôtes et invitées  Limitation par la dimension de la poire d'interaction

**Tableau 4- 1 : Techniques de caractérisation de la qualité de l'enrobage utilisées par Serkan Ötles (description dans sa thèse)**

Elles se classent en deux catégories, celles qui se destinent à caractériser un taux de recouvrement et celles qui ont pour objectif d'estimer une tenue mécanique des particules invitées sur la surface des particules hôtes.

Ainsi, le test d'évaluation de la tenue mécanique de l'enrobage par le Malvern repose sur l'utilisation dispersive du Venturi présent dans le module voie sèche du Malvern Mastersizer.

La "force de l'enrobage" est ainsi caractérisée par la pression minimale qui conduit à un détachement de fragments fins de la poudre composite. Grâce au mode de représentation de la granulométrie en nombre (et non en volume) la technique est très sensible et adaptée pour détecter les fines particules qui se détacheraient. L'approche est seulement réservée aux particules qui ne se brisent pas dans le Venturi.

De même pour le microscope à force atomique. Grâce au greffage de la tête du microscope par les particules invitées, le mode de fonctionnement contact permet de savoir pour chaque endroit testé s'il s'agit d'une interaction invité-invité ou invité-hôte. On peut donc en déduire après un grand nombre d'essais le taux de recouvrement.

### **3. Le projet Biopowders**

#### **3.1. Objectifs**

Le projet Européen Biopowders est intitulé **"Comment concevoir et produire de manière compétitive des poudres alimentaires, pharmaceutiques, nutraceutiques ou biologiques. Etude de l'amélioration de la production et du contrôle des propriétés des poudres."** L'objectif général du projet regroupant 14 laboratoires de recherche académiques et industriels est de former un réseau de connaissance et de transfert de connaissance afin de mieux cerner les problématiques dans le domaine de la production contrôlée de "bio-poudres". 14 thèses ont été lancées dans ce cadre. Le consortium est composé des structures académiques et industrielles rappelées dans la Figure 4- 6.

Le projet spécifique développé à Albi avec une thèse démarrée en mars 2006 a pour titre **"Modification of surface properties of biopowders by dry particle coating"**.

**L'objectif général de la thèse** était d'accroître les connaissances fondamentales du phénomène complexe d'enrobage à sec par action mécanique du type mélange à hautes énergies en comparant les différents appareillages du centre RAPSODEE.

Dans ce travail, deux différents couples modèles (**PMMA + Talc** et **Cellets + Talc**) ont été traités avec différents équipements (**Hybridizer**, **Cyclomix** et **Turbula**) et les propriétés

d'usage des particules ainsi obtenus ont été étudiées grâce à des techniques de caractérisation diverses (dont la coulabilité).

<b>Contractor Number</b>	<b>Name of Legal Entity</b>	<b>Acronym</b>	<b>Established in</b>
1	National University of Ireland, University College Cork	UCC	Ireland
2	Institutet foer livsmedel och bioteknik	SIK	Sweden
3	Ecole Nationale d'Ingenieurs des Technologies des Industries Agricoles et Alimentaires	ENITIAA	France
4	Ghent University	Ghent	Belgium
5	Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires	ENSIA	France
6	Nestlé Product Technology Centre	Nestlé	Germany
7	Technische Universität München	TUM	Germany
8	The University of Greenwich	Wolfson	UK
9	DSM Food Specialities	DSM	The Netherlands
10	Delft University	Delft	The Netherlands
11	University of Veszprem	Veszprem	Hungary
12	Amylum, Tate & Lyle Group	Amylum	Belgium
13	Ecole des Mines d'Albi-Carmaux	Albi	France
14	Telemark Technological Research and Development Centre	POSTEC	Norway

**Figure 4- 6 : Le consortium Biopowders**

La suite de ce chapitre 3 va décrire de façon synthétique les résultats principaux via les 3 publications qui ont été écrites à l'issue de ce travail de recherche européen.



### 3.2. Influence de l'appareillage et de la taille des poudres

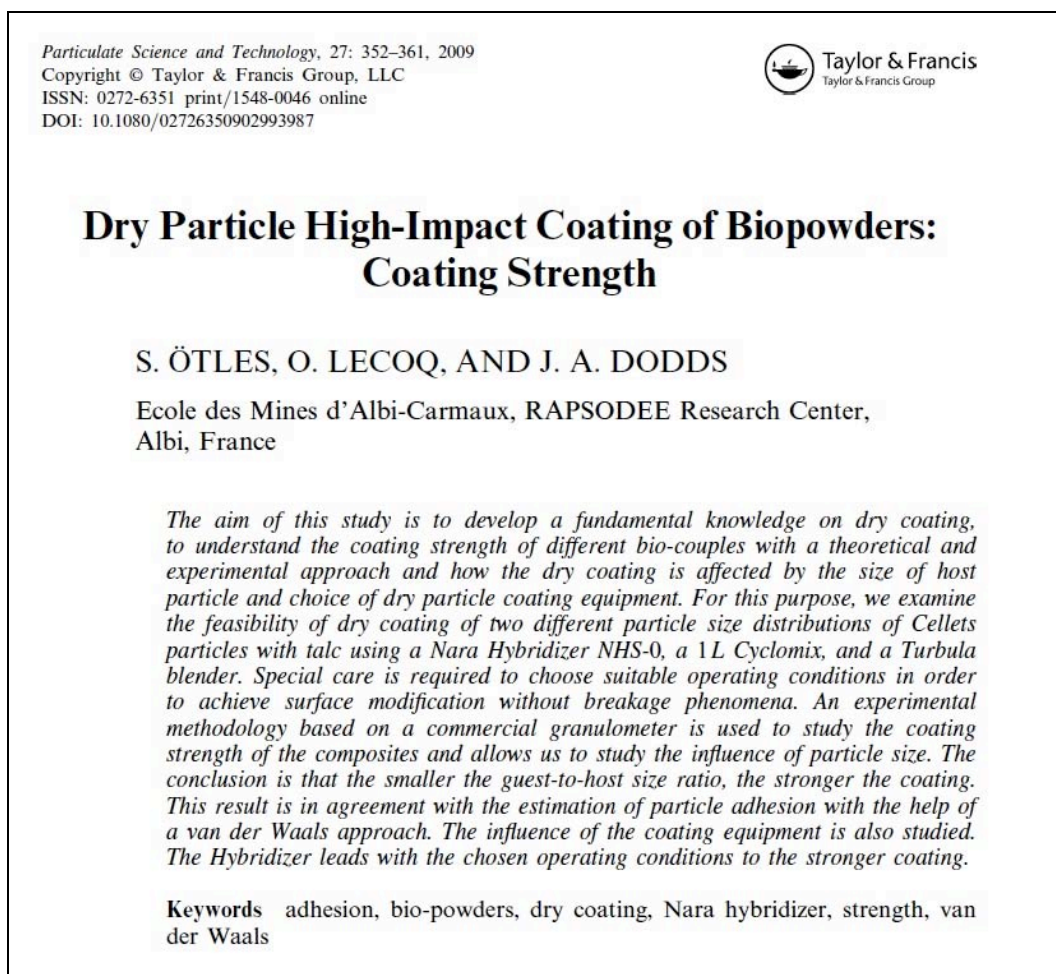


Figure 4- 7 : Abstract de la première publication ([doi:10.1080/02726350902993987](https://doi.org/10.1080/02726350902993987))

De nombreux appareillages et de nombreuses poudres ont été testés depuis plus de 10 ans à Albi, mais il restait à pouvoir comparer les résultats de l'enrobage lorsque l'on utilisait différents appareillages avec les mêmes poudres.

Dans ce travail, les objectifs étaient donc :

- d'étudier le rôle de 4 procédés sur la tenue mécanique de l'enrobage : l'Hybridizer NHS-0, le Cyclomix 1L, le mélangeur Turbula et le simple Mélange à la main. La qualité de l'enrobage est qualitativement estimée à partir de la pression minimale du Venturi du granulomètre Malvern qui conduit à un détachement de fragments (Vilela 2006)
- de mettre en évidence l'influence de la taille des particules hôtes (Cellets) et invitées (Talc) visualisées dans la Figure 4- 8. Les propriétés des poudres sont données dans le Tableau 4- 2.



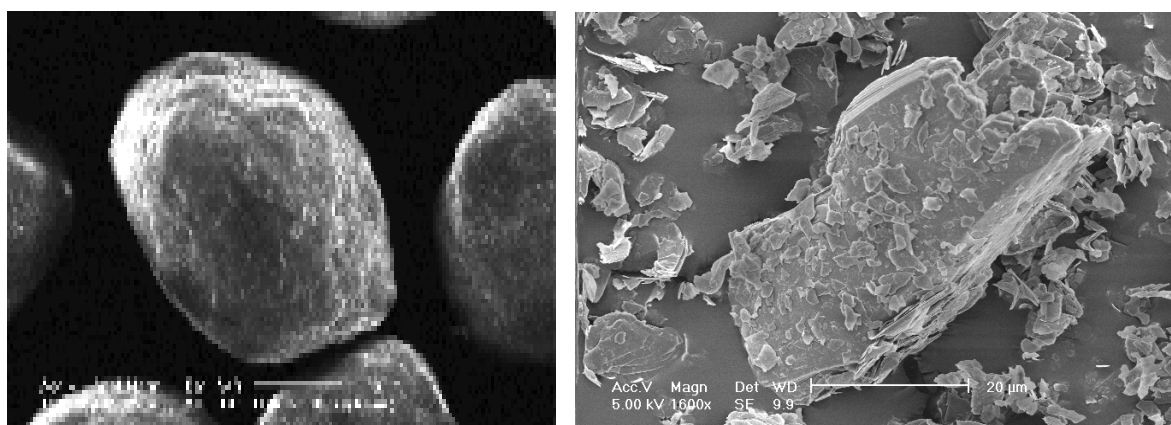


Figure 4- 8 : Photos MEB de Cellets 200 (gauche) et du Talc (droite)

Materials	$d[1.0]$ ( $\mu\text{m}$ )	$d[4.3]$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_{\text{apparent}}$ (g/mL)	$\rho_{\text{solid}}$ (g/mL)
Cellets 90	74	100	0.80	1.52
Cellets 200	217	305	0.80	1.52
Talc	0.3	14	0.25	2.80

Tableau 4- 2 : Propriétés des poudres utilisées dans la publication 1

Les résultats obtenus sont :

- plus le rapport de taille invité/hôte est grand, plus la tenue mécanique de l'enrobage est importante. Ceci est en accord avec les lois théoriques d'adhésion van der Waals (cf. Tableau 4- 3 et Tableau 4- 4)
- plus le procédé est mécaniquement intense, plus la tenue mécanique est importante. La comparaison est très qualitative mais permet de retrouver les conclusions habituellement données dans la littérature. (cf. Tableau 4- 3)

Equipment	Cellets 90 with 10% talc	Cellets 200 with 5% talc
Hybridizer	3.4 bar; 117 m/s	3.9 bar; 127 m/s
Cyclomix	2.9 bar; 106 m/s	3.4 bar; 118 m/s
Turbula	1.2 bar; 59 m/s	1.8 bar; 82 m/s
Basic mixing	0.7 bar; 40 m/s	1.1 bar; 59 m/s

Tableau 4- 3 : Pression minimale de détachement de fragments au granulomètre Malvern, et vitesse correspondante dans le Venturi.

Particle interaction	Hamaker constant ( $10^{-19}\text{J}$ )	Estimated $F_{vdw}$ ( $10^{-7}\text{N}$ )
Cellets 90 with Cellets 90	1.12	3
Cellets 90 with talc	0.97	62
Cellets 200 with Cellets 200	1.12	9
Cellets 200 with talc	0.97	68
Talc with talc	0.84	3

Tableau 4- 4 : Estimation des forces attractives de van der Waals pour les couples étudiés

Cet article montre également la nécessité de mieux caractériser ce qui se passe à l'intérieur du procédé, ce que l'article suivant étudie pour l'Hybridizer.

### 3.3. Etude de l'hydrodynamique et de la température

Ce travail s'inscrit dans la continuité du projet de caractérisation des installations d'enrobage en voie sèche du centre RAPSODEE.

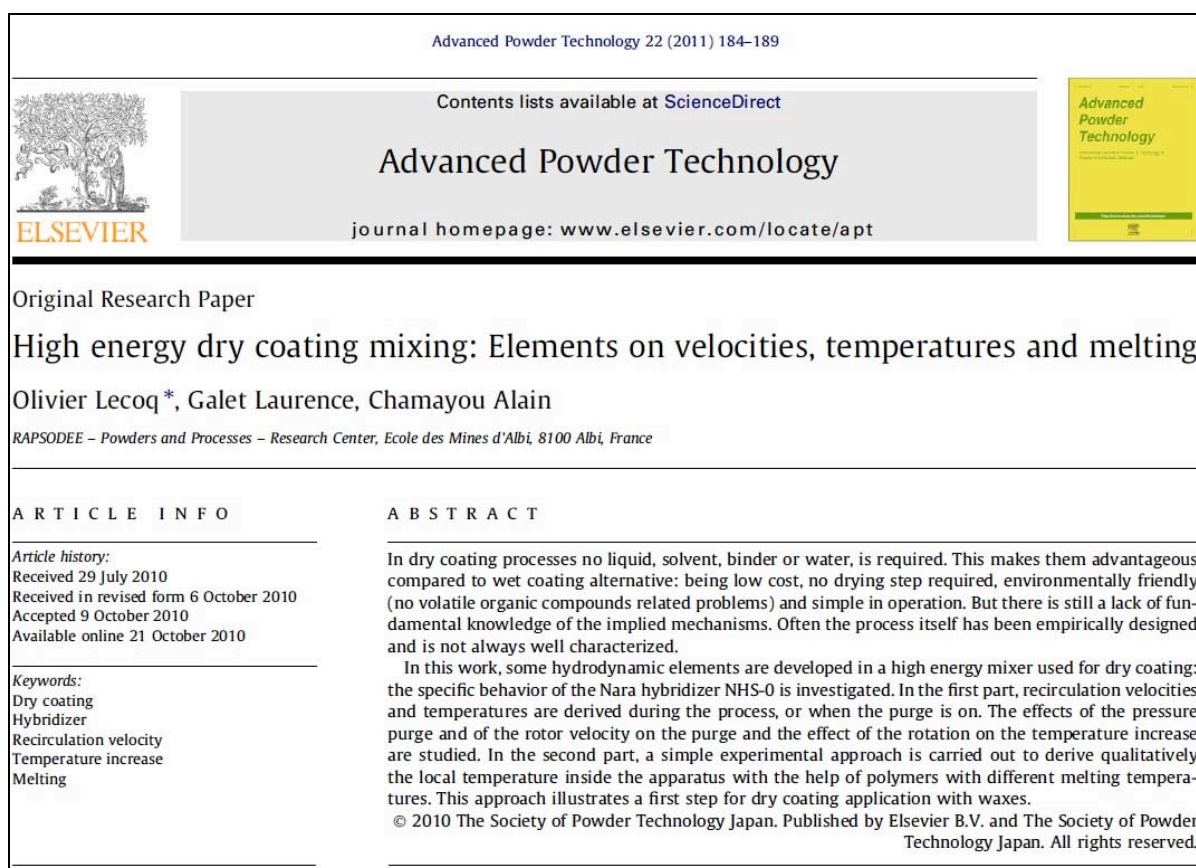


Figure 4- 9 : Abstract de la deuxième publication dans "Advanced Powder Technology"

([doi:10.1016/j.appt.2010.10.004](https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.10.004))

L'Hybridizer NHS-0 est donc étudié ici en terme d'hydrodynamique afin de mieux comprendre le circuit des particules dans l'appareillage : leur vitesse et leur augmentation de température au niveau local. La bonne connaissance de cette énergie reçue par les grains est un premier pas pour entreprendre des essais d'enrobage avec échauffement et fusion des particules invitées à la surface des particules hôtes.

Dans un premier temps, l'hydrodynamique est étudiée avec le système à vide dans les conditions de fonctionnement standard et dans la phase de purge. Le but est de voir les paramètres qui contrôlent les vitesses dans la boucle de recirculation et les vitesses de sortie en purge. Les points de mesures du thermo-anémomètre sont dans le haut de la partie de recirculation et dans la sortie.

Les résultats principaux sont :

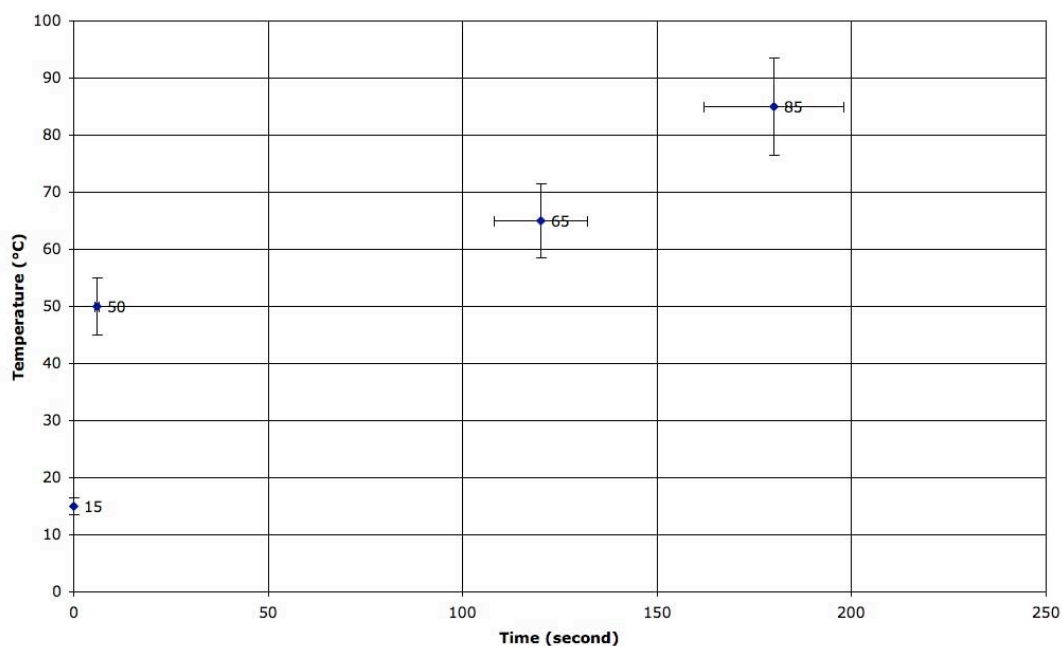
- la vitesse de recirculation est contrôlée par la vitesse de rotation (évolution quasi-linéaire)
- la vitesse de sortie est plus faible que celle dans la boucle de recirculation en phase de purge. Les données permettent de calculer la taille maximale d'entraînement des particules dans le système.
- les écarts de température sont mesurés et montrent une limitation du système de refroidissement pour des vitesses de l'ordre de 10.000 tr/min.

Pour étudier l'influence de la rotation sur la température, deux procédures sont utilisées. Dans la première approche, l'on suit la température de l'air seul dans la boucle de recirculation, avec ou sans contrôle de la température par la double enveloppe du système. Dans la seconde approche, on suit qualitativement la fusion de différents PEG (poids moléculaires 1.500 et 100.000) dans la chambre de mélange.

Les résultats principaux sont :

- à vide, un loi d'évolution de la température est établie entre la vitesse stabilisée  $T_{\infty}$ , la vitesse de rotation  $W$  et la température de la double-enveloppe  $T_J$  :  $T_{\infty} = 0,8 T_J + 0,0015 W$

- avec le PEG, une évolution qualitative de la température en fonction du temps est donnée sur la Figure 4- 10. Après un saut rapide de la vitesse dans les premiers instants, une évolution quasi-linéaire est mise en évidence.

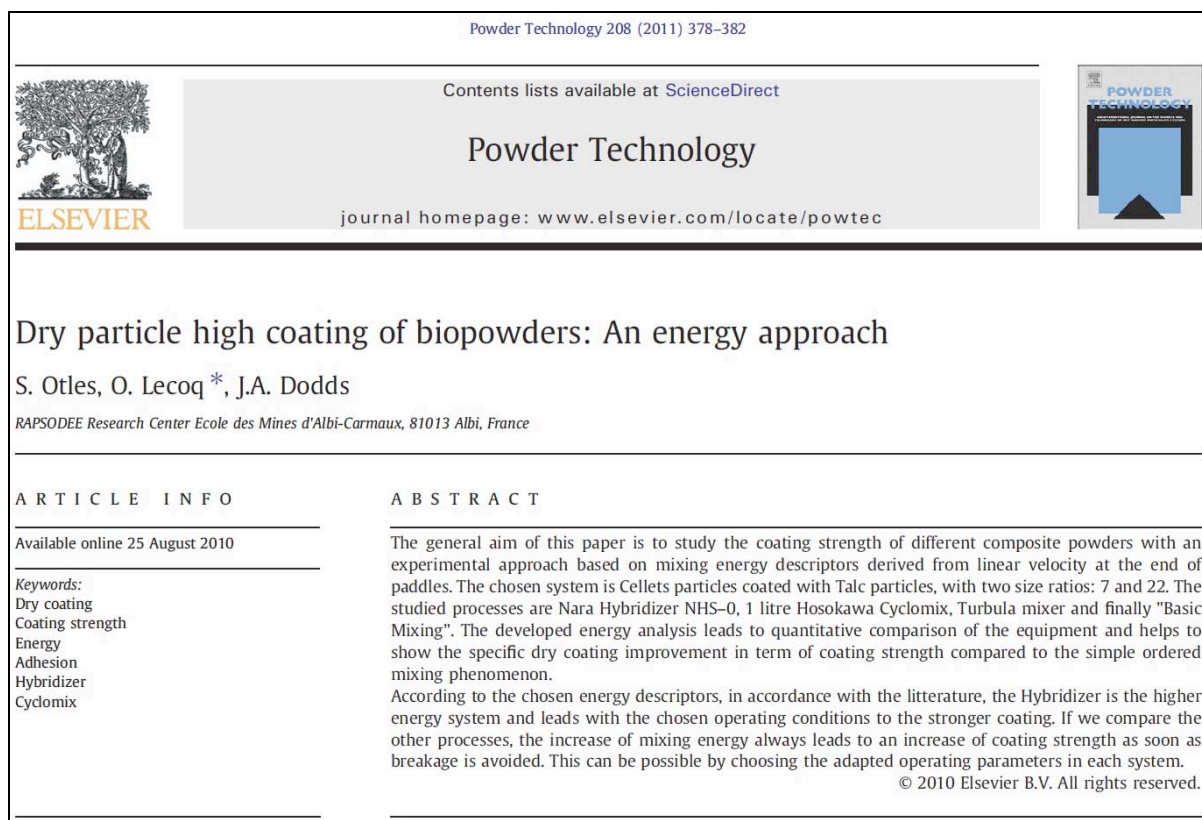


**Figure 4- 10 : Evolution de la température locale en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 1600rpm**

Cette étude préliminaire, même si elle est encore limitée, montre ce qui est possible et ce qu'il reste à faire avec d'autres produits pour pouvoir développer des modèles comportementaux. Ces derniers pourront ensuite être utilisés pour des applications d'enrobage avec ramollissement fusion ou pour alimenter des simulations numériques.

### **3.4. Comparaison énergétique**

Cette étude vise à donner une méthodologie de comparaison énergétique de différents procédés (Hybridizer, Cyclomix, Turbula et Mélange à la main). L'objectif est d'établir des liens entre un critère énergétique opératoire et un critère de tenue mécanique de l'enrobage. Les matériaux utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans la publication 1 : Cellets et Talc.



**Figure 4- 11 : Abstract de la troisième publication dans "Powder Technology"**

([doi:10.1016/j.powtec.2010.08.032](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.032))

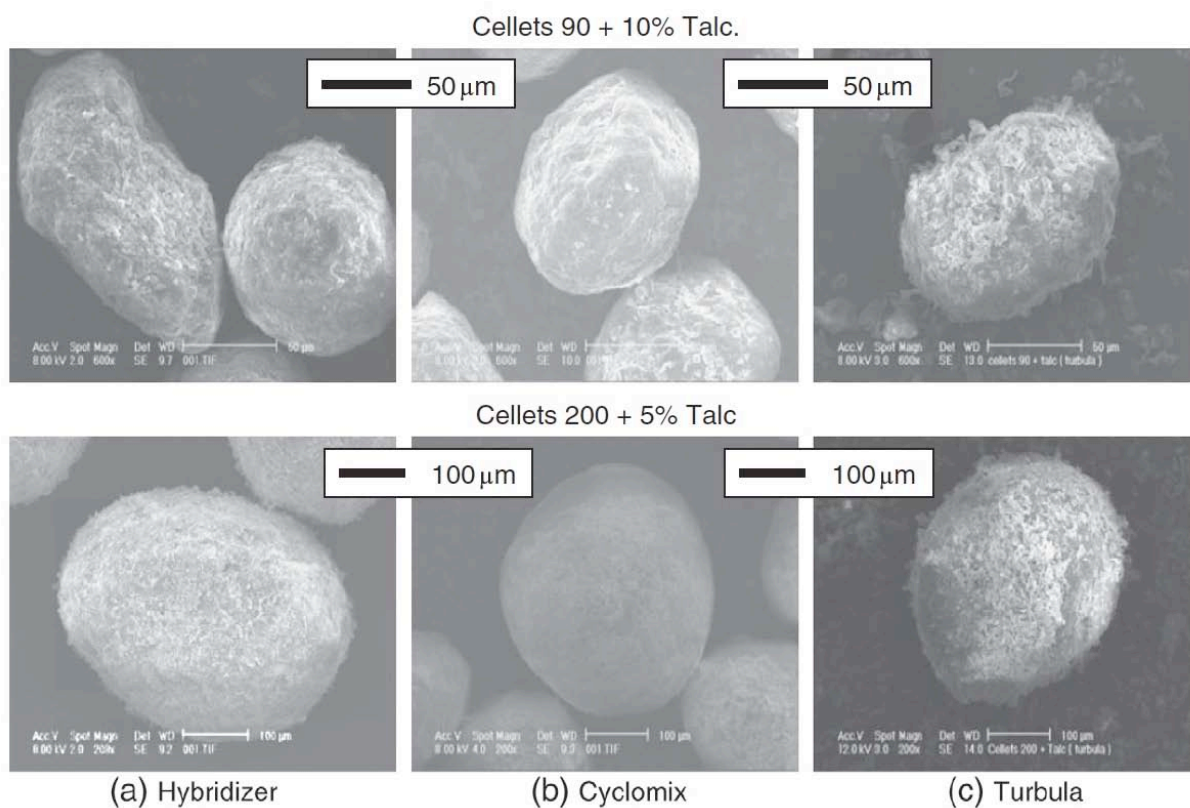
Pour effectuer cette comparaison, des conditions opératoires arbitraires ont été choisies (Tableau 4- 5). La qualification énergétique est basée principalement sur la notion de vitesse en bout de pale moyenne (non décrit ici) qui permet de calculer une énergie cinétique et une puissance. L'approche est classique en génie des procédés lorsque l'on s'intéresse au mélange de liquide.

Equipment	N (rpm)	$V^{(3)}$ (m/s)	$E^{(3)}$ (J/kg)	Mass (g)	Solid volume fraction (%)
Hybridizer	4000	25	316	30 <sup>(1)</sup>	4
Cyclomix	1600	8	36	620 <sup>(2)</sup>	40
Turbula	96	1.5	1.1	30	2
Basic mixing	-	~1	0.5	30	2

**Tableau 4- 5 : Conditions opératoires des essais de la publication 3**



La Figure 4- 12 donne une visualisation des particules composites obtenues dans les installations.



**Figure 4- 12 : Images MEB des particules de Cellets enrobées par du Talc pour trois procédés**

Les résultats principaux de ce travail sont rassemblés et synthétisés dans la Figure 4- 13, où l'on a tracé la pression de détachement du Venturi du granulomètre Malvern en fonction de l'énergie cinétique moyenne massique de le procédé fournit au mélange de poudres. On retrouve l'évolution de la tenue mécanique habituelle (cf. publication 1) : l'Hybridizer conduit au meilleur enrobage et le simple mélange à la main conduit à un piètre enrobage. Mais dans cette étude ces informations sont directement mises en relation avec un critère énergétique facilement calculable (ou en puissance d'agitation, non décrit ici).

Une application de cette approche est par exemple de déterminer les conditions opératoires d'un équipement pour obtenir la même tenue mécanique obtenue par un autre appareillage.

Cette approche montre la première étape d'un travail de caractérisation des procédés d'enrobage en voie sèche. La suite pourra être la mise en place de mesure de couple au niveau du système d'agitation ou de capteurs de force au niveau des pales d'agitation.

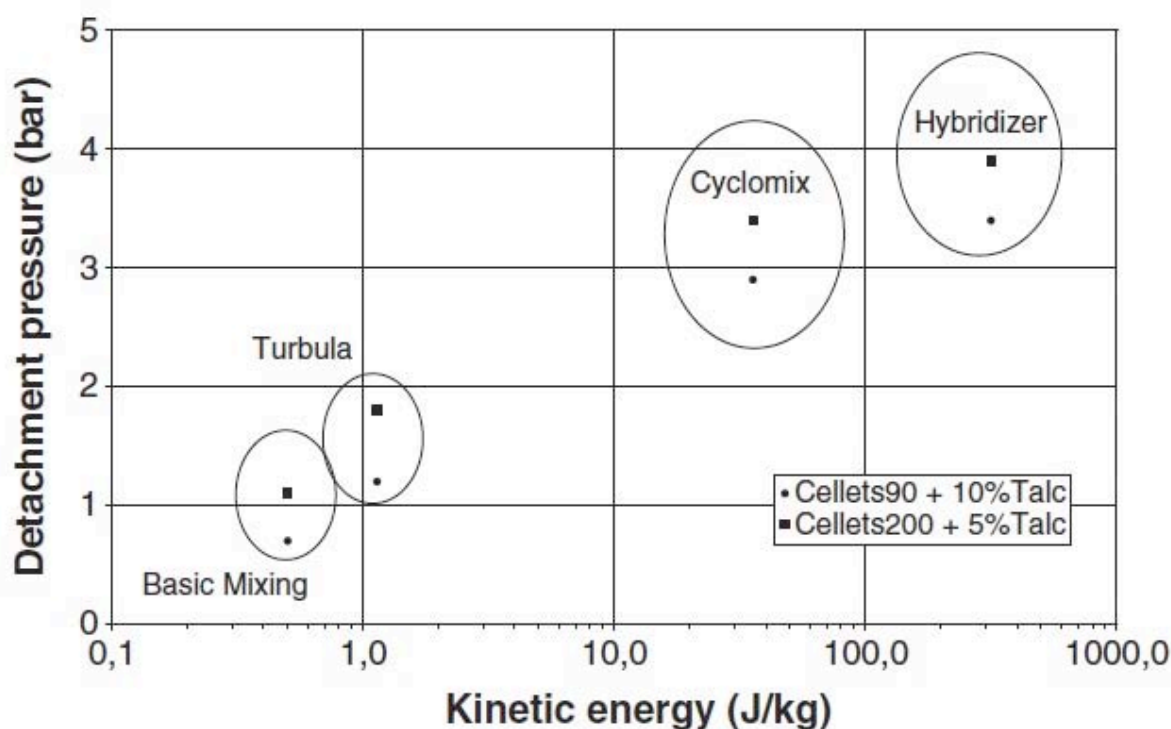


Figure 4- 13 : Evolution de la pression de détachement (tenue mécanique) en fonction de l'énergie cinétique moyenne spécifique fournie

## 4. Conclusion du chapitre

Ce projet européen Biopowders a duré 4 ans. Le sujet prenait la suite de deux thèses, et plus particulièrement celle de Yamina Ouabbas, car celle de Ana Vilela était très orientée application industrielle. Donc Serkan Ötles est arrivé dans ce contexte où il avait à concrétiser ce qui avait été développé juste avant et à l'utiliser pour mettre en œuvre de nouvelles idées. Comme présenté précédemment, il a pu mener à bien cette tâche dans 3 publications et ceci dans le contexte anglo-saxon du consortium Biopowders.

Tout d'abord, une première étude était consacrée à l'étude de l'influence du procédé sur la qualité de l'enrobage pour deux couples de poudres (Cellets + talc). Les résultats ont été en accord avec ce qui était attendu de la littérature. Cet axe de recherche comparatif pourra

s'étendre dans le futur à d'autres poudres et d'autres installations. Il serait notamment intéressant de pouvoir essayer un appareillage du type Mechanofusion ou Theta Composer pour tester des installations plus énergétiques. **A long terme l'idée serait de pouvoir modéliser le comportement d'un couple de poudre dans un procédé à partir des propriétés des produits et à partir de paramètres caractéristiques du procédé (géométrie, vitesse, cisaillement, énergie...).**

Ensuite, le procédé Hybridizer a été détaillé au niveau hydrodynamique et thermique, ce qui n'avait jamais été fait avant. **La connaissance au niveau local de la vitesse et de la température sont des prérequis fondamentaux pour des applications futures d'enrobage en voie sèche avec ramollissement - fusion.** Mais comme l'ont montré les premiers résultats, limités mais très encourageants, il reste encore un travail expérimental très important à mettre en place. Parmi les pistes qui vont être développées, il est envisagé le recours à des sondes locales de température : des particules thermochromes.

Enfin, le dernier axe développé dans le projet concernait la caractérisation énergétique du système. L'approche énergétique ou puissance, même si elle est simple (simpliste et réductrice aussi), elle reste intéressante, comme dans le cas du mélange de liquide, pour des aspects comparaison globale d'installations très différentes. **Pour se diriger vers une description force-énergie plus fine, il est absolument nécessaire de mettre en place des outils de mesure locale : capteur de force et mesure de couple, par exemple.**



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Alonso, M., Alguacil, F.J., 1999. Dry mixing and coating of powders. *Revista De Metalurgia* 35, 315–328.
- Chen, W., Dave, R.N., Pfeffer, R., Walton, O., 2004. Numerical simulation of Mechanofusion system. *Powder Technology* 146, 121–136.
- Dave, R., Chen, W., Mujumdar, A., Wang, W., Pfeffer, R., 2003. Numerical simulation of dry particle coating processes by the discrete element method. *Advanced Powder Technology* 14, 449–470.
- Galet, L., Ouabbas, Y., Chamayou, A., Grosseau, P., Baron, M., Thomas, G., 2010. Surface Analysis of Silica Gel Particles After Mechanical Dry Coating with Magnesium Stearate. *Kona* 209–218.
- Hersey, J.A., 1975. Ordered mixing: A new concept in powder mixing practice. *Powder Technology* 11, 41–44.
- Iwasaki, T., Satoh, M., Ito, T., 2002. Determination of optimum operating conditions based on energy requirements for particle coating in a dry process. *Powder Technology* 123, 105–113.
- Lecoq, O., Galet, L., Chamayou, A., 2011. High energy dry coating mixing: Elements on velocities, temperatures and melting. *Advanced Powder Technology* 22, 184–189.
- Lefebvre, G., Galet, L., Chamayou, A., 2011a. Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of the composite particles. *Powder Technology* 208, 372–377.
- Lefebvre, G., Galet, L., Chamayou, A., 2011b. Dry coating of talc particles: Effect of material and process modifications on their wettability and dispersibility. *AIChE Journal* 57, 79–86.
- Otles, S., Lecoq, O., Dodds, J.A., 2009. Dry Particle High-Impact Coating of Biopowders: Coating Strength. *Particulate Science and Technology* 27, 352–361.
- Otles, S., Lecoq, O., Dodds, J.A., 2011. Dry particle high coating of biopowders: An energy approach. *Powder Technology* 208, 378–382.
- Ouabbas, Y., Chamayou, A., Galet, L., Baron, M., Thomas, G., Grosseau, P., Guilhot, B., 2009. Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing. *Powder Technology* 190, 200–209.

- Ouabbas, Y., Dodds, J., Galet, L., Chamayou, A., Baron, M., 2009. Particle–particle coating in a cyclomix impact mixer. *Powder Technology* 189, 245–252.
- Pfeffer, R., Dave, R.N., Wei, D., Ramlakhan, M., 2001. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technology* 117, 40–67.
- Sato, A., Serris, E., Grosseau, P., Thomas, G., Chamayou, A., Galet, L., Baron, M., 2012. Effect of operating conditions on dry particle coating in a high shear mixer. *Powder Technology* 229, 97–103.
- Tanno, K., 1990. Current Status of the Mechanofution Process for Producing Composite Particles. *Kona* 74–82.
- Thomas, G., Ouabbas, Y., Grosseau, P., Baron, M., Chamayou, A., Galet, L., 2009. Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel–magnesium stearate mixtures. *Applied Surface Science* 255, 7500–7507.
- Vilela, A., Concepcion, L., Accart, P., Chamayou, A., Baron, M., Dodds, J.A., 2006. Evaluation of the Mechanical Resistance of a Powder-powder Coating by Modulated Dry Feed Particle Size Analysis. *Particle & Particle Systems Characterization* 23, 127–132.
- Youles, J., 2003. Engineered particles through mechano chemical action. *Powder Handling and Processing* 15, 132–134.
- Zhang, F., Du, N., Zhang, R., Hou, W., 2012. Mechanochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@(Mg-Al-OH LDH) magnetic composite. *Powder Technology* 228, 250–253.

## **CONCLUSIONS et PERSPECTIVES**



**Le montage de PLIF** permet de caractériser un grand nombre de situations de mise en contact de courants réactifs liquides. Pour avancer dans cette thématique, il resterait encore de nombreux points à développer, j'en cite trois.

- Le dispositif ne permet pas actuellement d'atteindre des tailles inférieures à l'échelle de Kolmogorov. Il serait intéressant de moderniser l'installation pour atteindre la taille de discrimination de quelques dizaines de micromètre, et ainsi atteindre l'échelle de l'étirement et l'enroulement d'un microtourbillon. Il serait également intéressant d'augmenter la résolution temporelle (actuellement de l'ordre de 1ms).
- La suite logique serait d'effectuer des expériences de précipitations réelles et de vérifier les conclusions de notre méthodologie basée sur les champs de concentration d'un traceur fluorescent.
- Une troisième perspective concernerait la poursuite du développement du traçage en phase solide, qui permettrait de se rapprocher de la situation réelle de précipitation. En effet, dès les premiers instants, il y a apparition de solide dans les précipiteurs.

**La thématique de la crème glacée** a permis de développer des outils qui pourront sûrement aider au développement de modèles prédictifs. A court terme, citons 3 actions immédiates :

- Etudier d'autres recettes de crème glacée pour renforcer la robustesse des macro-instructions d'analyse d'image.
- Intégrer à l'approche des données de physico-chimie des composants de la recette. Pour commencer, on pourrait partir d'une recette simplifiée.
- Poursuivre l'étude de la caractérisation et de la compréhension du phénomène de ségrégation, dans des conditions maîtrisées : chocs thermiques, influence température-temps, recette, structure initiale.

**Pour la troisième et dernière activité de recherche, concernant l'enrobage en voie sèche,** je me place à deux niveaux de perspective : un premier niveau dans la continuité des projets européens (avec la thèse de Fredj Kaouach) sur l'enrobage en voie sèche et un deuxième niveau dans l'extension des outils méthodologiques à d'autres procédés granulaires.

Dans la continuité :

L'objectif à long terme serait de pouvoir prédire le résultat d'un enrobage de poudre par la connaissance des produits utilisés (quelles caractéristiques ?) et du procédé retenu (quels paramètres ? cisaillement ? impact ? vitesse ? force ?).

Dans un premier temps, il est indispensable de compléter la connaissance générale de l'opération et de développer les trois axes principaux suivants :

- au niveau du procédé, un problème majeur est la difficulté de discriminer quantitativement, dans la sortie du procédé, le produit composite désiré, les fines non recouvrantes et la proportion de broyage résultant
- au niveau caractérisation de la qualité de l'opération : taux d'enrobage et tenue mécanique. Il reste encore à développer de nouveaux outils (Figure 1) afin d'obtenir ces informations de manière quantitative et statistique (commencé dans Biopowders et poursuivi dans Powtech,)
- au niveau microscopique, il est également indispensable de développer les connaissances fondamentales au niveau des particules qui entrent en interaction. Caractériser leur surface : adhésion, caractère hydrophile, rugosité...

Ces trois axes répondent en partie à la nécessité de générer de l'information globale et locale à des fins de modélisation, par exemple :

- modèle de recouvrement : comment les particules invitées s'attachent sur les particules hôtes ?

- modèle d'adhésion : pourquoi et dans quelle intensité les particules invitées s'attachent sur les particules hôtes ?

L'utilisation d'un AFM-RAMAN récemment acheté dans le cadre de la plateforme de Galénique Avancée de Castres permettra prochainement de générer des données de caractérisation de surface à l'échelle nano et micro. L'intérêt du système est qu'il permet d'avoir au même endroit une mesure locale mécanique et topographique (avec la partie AFM) et chimique (avec le mode RAMAN).

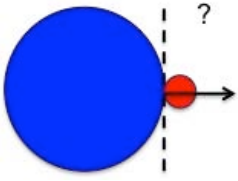
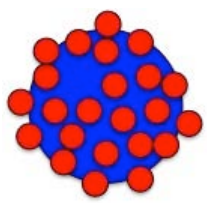
L'enrobage génère des particules composites		
Objectif scientifique	Adhesion entre les particules hôtes et les particules invitées	Recouvrement des particules hôtes par les particules invitées
Techniques retenues	Malvern Venturi Tamisage Alpine Repeated Impact Tester (TUDelft)	ESEM AFM, AFM-RAMAN XRMT

Figure 1 : Volets prioritairement développés dans le projet Powtech

#### Dans l'extension :

A ce jour, mes domaines d'application sont liés au procédé d'enrobage en voie sèche. Mais la caractérisation de la surface granulaire reste un enjeu majeur dans bien d'autres domaines du monde des poudres : réduction ou accroissement de taille, compression, transport pneumatique... Les techniques et les approches développées précédemment sont transversales et peuvent être appliquées à d'autres problématiques, par exemple le collage. Par ailleurs, les données de caractérisation peuvent également être utiles dans des modèles de simulation numériques.





## **SELECTION DE PUBLICATIONS**



# Derivation of supersaturation during precipitation from the mixing pattern of an inert tracer in the same device: case of partially premixed feed streams

René David\*, Ahmed Fall, Olivier Lecoq

*Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, EMAC-CNRS, 81013 Albi Cedex 9, France*

Received 19 March 2003; received in revised form 14 July 2003; accepted 24 July 2003

## Abstract

The average supersaturation field is predicted for precipitations in the case of partially premixed feed streams by a simple mixing model from a couple of successive experiments with the same inert tracer by Planar Laser Induced Fluorescence and using a single camera. Then, the mathematical derivation is different from that one used for the unmixed feed case. The corresponding experiments have been achieved in a 90° impinging jets premixer and the supersaturation field was predicted. Due to the non-simultaneity of tracer experiments, a calculation of the averaged nucleation flux is not possible in the premixed feed case. Nevertheless, a comparison between different premixers can be done on the basis of the generated supersaturation levels and fouling risks.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Mixing; Precipitation; PLIF; Nucleation; Tracer; Supersaturation

## 1. Introduction

Basically, precipitation is a chemical reaction between A and B, yielding a non-soluble particulate precipitate S:



where  $n$  and  $m$  generally lie between 1 and 3.

Precipitation encompasses the so-called primary nucleation step, which generates the nuclei from the liquid phase and further steps forming the particle like growth, agglomeration, breakage or secondary nucleation, which generates additional nuclei from existing particles. Precipitations are generally characterized by small particles and short to medium precipitation times (Mersmann, 2001). According to the length and time scales defined by Villermaux and David (1988), this corresponds to high nucleation and medium growth rates.

Premixing is supposed to generate higher local supersaturation consecutive to contacting between highly concentrated fresh reagents from the feed streams. Thus, higher nucleation rates and in turn smaller particles are produced

(see for instance the pioneering work of Tosun (1988)). Baldyga, Podgorska, and Pohorecki (1995) and Baldyga and Bourne (1999) presented several mixing models for precipitations in tubes and stirred tanks with partial premixing based on a complete description of the mixing process. The fit with the corresponding experimental results on barium sulphate was generally fair and the influence of operating parameters correctly predicted, but their velocity and concentration fields were computed. Therefore, their models are relatively expensive in both computation time and effort. Zauner and Jones (2002) tried an other approach by using the segregated feed model (SFM) of Villermaux (1989), where the entering fluids undergo macro- and meso-mixing together and with the rest of the tank bulk, applied to double jet semi-batch precipitation of calcium oxalate.

In recent papers, a simulation of the initial mixing of two separated feed jets of reactive solutions in virtual ionic precipitation was presented (Fall, Lecoq, & David, 2002; David, Fall, & Lecoq, 2003). The mixed volume was split into fluid fractions originating from the jet and from the bulk. The paper demonstrates the possibility to predict the supersaturation and the nucleation flux fields in a mixed precipitator from concentration measurements of an inert tracer in the same precipitator geometry. One may try to implement the same procedure described in David et al. (2003) in the case

\* Corresponding author. Tel.: +33-563493236; fax: +33-563-49-3025.  
E-mail address: [rdavid@enstima.fr](mailto:rdavid@enstima.fr) (R. David).

of partially premixed feed streams. However, impossibility arises when doing so because the procedure requires the identification in the mixing plume of the molecules coming from every feed stream and from the rest of the tank: in other words, a given tracer concentration can be achieved by different combinations of portions of fluids coming from these three environments.

Fox (1998) did a somewhat similar approach of fluid mixing relying on the general mixing model (GMM), introduced by Villiermaux and Falk (1994). He distinguished 4 different modes respectively (feed 1, feed 2 and two levels of mixed bulk). Each spatial point is characterized by a probability to be in one of these modes. Piton, Fox, and Marcant (2000) applied it to the precipitation of barium sulphate in a tubular precipitator. As they intended to calculate the concentration of species and the complete crystal size distributions of the precipitate, they took also nucleation and growth rates into account. Marchisio, Barresi, and Garbero (2002) simplified it to three modes (feed 1, feed 2 and one single mixed bulk) and calculated the moments of the CSD taking into account the presence of agglomeration. Nevertheless, their model and calculations are rather difficult to handle.

The present paper introduces a mixing model in the case of partially premixed feed streams, in order to keep the simplicity of our previous approach and to overcome the difficulty of dealing with three origins of fluids (or modes).

## 2. Experimental apparatus

The planar laser induced fluorescence (PLIF) Technique and the experimental apparatus used in this work are described and available in Fall, Lecoq, and David (2001). The mixing device, which is tested here, is a standard tank equipped with a Rushton turbine and two 90°-impinging jets mixer. Mahajan and Kirwan (1996) and Benet, Muhr, Plasari, and Rousseaux (2002) have extensively studied such impinging mixers. However, both groups of authors used an angle equal to or close to 180° between the jets (opposite jets). During tracer experiments, the impinging jet mixer feeds fresh tracer solution and pure solvent. The feed point locations are shown in Fig. 1. The stirring speed is  $N = 3 \text{ s}^{-1}$  and the flow rates  $Q_L = Q_R = 1.35 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

## 3. Model

Imagine the situation depicted by Fig. 2, where the two feed stream jets are partially premixed (90°-impinging jets). It would be interesting to predict the supersaturation field from inert tracer concentration measurements in the same device.

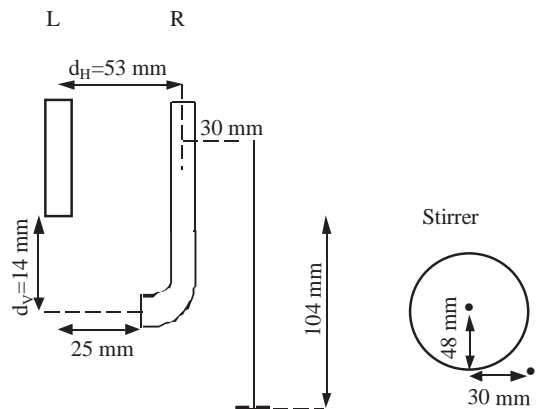


Fig. 1. Experimental set-up. Left: relative position of feed streams L and R; right: view from above; locations of both feed streams with respect to the stirrer.

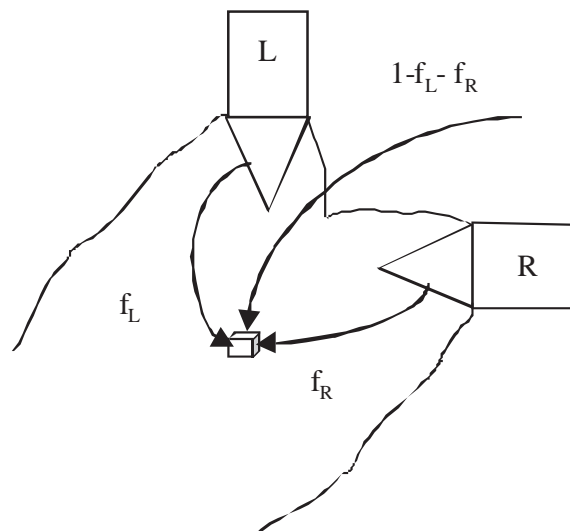


Fig. 2. Partially premixed feed streams model.

Let us consider two mixing experiments with tracers, which denote  $E_1$  and  $E_2$  (Fig. 3). In  $E_1$ , the inert tracer is injected in the right feed stream with flow rate  $Q_R$ . A third inlet feed stream with flow rate  $Q_3$  is located far from the two others. The mixing zone of both fresh fluid feed streams is described by two fractions  $f_R$  and  $f_L$ , which we denote the fluid fractions at point  $(x, y, z)$  and time  $t$ , and which originate from feed tubes R and L, respectively. Each elementary volume of this zone is made of fractions  $f_R$  and  $f_L$  of incompressible fluid coming from the incoming feed streams and of the complementary fraction  $1 - f_L - f_R$ , coming from the bulk where uniform concentration  $C_{T_0}$  is assumed. Note that experiments  $E_1$  and  $E_2$  can be performed at different times with the same or different tracers, provided that the linearity of signal against tracer concentration is verified.

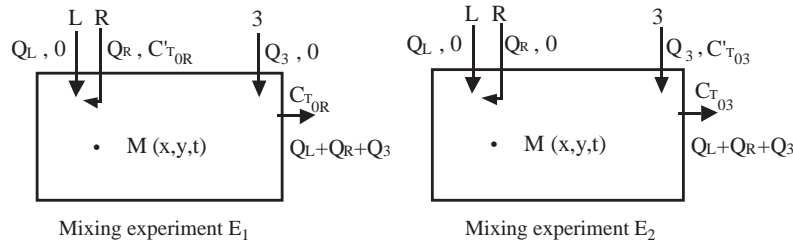


Fig. 3. Mixing of two partially premixed jets of inert tracers.

The relation between the inlet and outlet concentration can be written

$$C'_{T0R} = C_{T0R} \left( 1 + \frac{Q_L}{Q_R} + \frac{Q_3}{Q_R} \right) = C_{T0R} \left( 1 + \frac{1+v_3}{v} \right), \quad (2)$$

$$C'_{T03} = C_{T03} \left( 1 + \frac{Q_R}{Q_3} + \frac{Q_L}{Q_3} \right) = C_{T03} \left( 1 + \frac{1+v}{v_3} \right) \quad (3)$$

with

$$v = Q_R/Q_L \quad \text{and} \quad v_3 = Q_3/Q_L. \quad (4)$$

At a given point M, if we could monitor  $C_{TR}$  and  $C_{T3}$  simultaneously, we could write

$$C_{TR} = (1 - f_L - f_R)C_{T0R} + C'_{T0R}f_R, \quad (5)$$

$$C_{T3} = (1 - f_L - f_R)C_{T03} \quad (6)$$

which yields

$$\frac{C_{TR}}{C_{T0R}} = X_{TR} = 1 - f_L + \left( \frac{1+v_3}{v} \right) f_R \quad (7)$$

and

$$\frac{C_{T3}}{C_{T03}} = X_{T3} = 1 - f_L - f_R. \quad (8)$$

When  $f_L$  and  $f_R$  are substituted in the above equation, we obtained

$$f_R = \frac{X_{TR} - X_{T3}}{1 + (1+v_3)/v}, \quad (9)$$

$$f_L = 1 - \frac{X_{TR} + ((1+v_3)/v)X_{T3}}{1 + ((1+v_3)/v)}. \quad (10)$$

Let us consider now a virtual reactive experiment, which we denote E<sub>3</sub> and corresponding to real ionic precipitation (Fig. 4).

The simplified reaction scheme is given by



At the same point  $(x, y, z)$  in the tank we assume that there is no change in hydrodynamics between experiments E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> and E<sub>3</sub>. If we had performed E<sub>3</sub> instead of E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, at the same time and location, the concentrations of reagents A

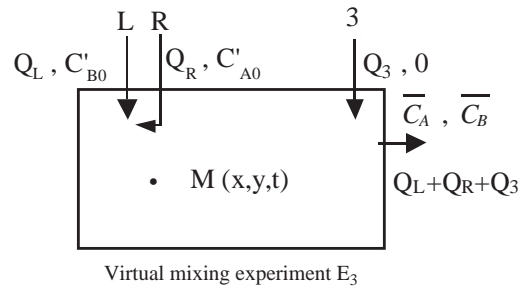


Fig. 4. Mixing of two partially premixed jets of reactants.

and B would be respectively

$$C_A = (1 - f_L - f_R)\bar{C}_A + C'_{A0}f_R, \quad (11)$$

$$C_B = (1 - f_L - f_R)\bar{C}_B + C'_{B0}f_L. \quad (12)$$

The relative supersaturation is defined by  $S = C_A C_B / P_s - 1$  (for  $m = n = 1$ ), and is expressed by

$$\begin{aligned} S = & (1 - f_R - f_L)^2 \frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{P_s} - 1 \\ & + \frac{C'_{A0} \bar{C}_B}{P_s} (f_R - f_R^2 - f_R f_L) \\ & + \frac{C'_{B0} \bar{C}_A}{P_s} (f_L - f_L^2 - f_R f_L) \\ & + f_R f_L \frac{C'_{A0} C'_{B0}}{P_s}. \end{aligned} \quad (13)$$

If feed is stoichiometric

$$\bar{C}_A = \bar{C}_B \quad \text{and} \quad \frac{C'_{B0}}{C'_{A0}} = \frac{Q_R}{Q_L} = v. \quad (14)$$

Then the supersaturation becomes

$$\begin{aligned} S = & \frac{\bar{C}_A \bar{C}_B}{P_s} (1 + f_R^2 + f_L^2 - 2f_R - 2f_L - 2f_R f_L) - 1 \\ & + \frac{C'_{A0} \bar{C}_A}{P_s} (f_R - f_R^2 - f_R f_L + v f_L - v f_L^2 - v f_R f_L) \\ & + \frac{C'^2_{A0}}{P_s} v f_L f_R. \end{aligned} \quad (15)$$

We have chosen  $Q_L = Q_R$  ( $v = 1$ ) and the feed stream  $Q_3$  is very low compared to the others ( $v_3 = 0$ )—but the tracer solution remains concentrated in order to be detectable—, Eqs. (9) and (10) are considerably simplified

$$f_R = \frac{X_{TR} - X_{T3}}{2}, \quad (16)$$

$$f_L = 1 - \left( \frac{X_{TR} + X_{T3}}{2} \right). \quad (17)$$

Assuming  $\bar{C}_A$  and  $\bar{C}_B$  to be close to equilibrium in the bulk of the tank (see David et al., 2003), the supersaturation defined by Eq. (13) becomes

$$S = (-1 - 2X_{TR} + 2X_{T3} + X_{TR}^2) + \frac{C'_{A0}}{\sqrt{P_s}}(X_{T3} - X_{T3}^2) + \frac{C'^2_{A0}}{P_s} \left( \frac{X_{TR} - X_{T3}}{2} + \frac{X_{T3}^2 - X_{TR}^2}{4} \right). \quad (18)$$

Taking into account  $C'_{A0} \gg \sqrt{P_s}$ , we can neglect the first term of Eq. (18).

And, finally, the supersaturation is expressed by

$$S = \frac{C'_{A0}}{\sqrt{P_s}}(X_{T3} - X_{T3}^2) + \frac{C'^2_{A0}}{2P_s} \left( X_{TR} - X_{T3} + \frac{X_{T3}^2 - X_{TR}^2}{2} \right). \quad (19)$$

The first term of the right-hand side of Eq. (19) corresponds to the contribution of the mixing between fresh fluids and the bulk, whereas the second one is related to the direct mixing of the entering fresh fluids. From the instantaneous supersaturation, it is easy to derive the average supersaturation by

$$\bar{S} = \frac{C'_{A0}}{\sqrt{P_s}}(\bar{X}_{T3} - \bar{X}_{T3}^2) + \frac{C'^2_{A0}}{2P_s} \left( \bar{X}_{TR} - \bar{X}_{T3} + \frac{\bar{X}_{T3}^2 - \bar{X}_{TR}^2}{2} \right). \quad (20)$$

It is worthwhile noting that expression (20) contains no cross terms  $\bar{X}_{TR}\bar{X}_{T3}$ . From Eqs. (9), (10) and (15), it can be demonstrated that this holds if, in the general case ( $m=n=1$ )

$$Q_R = Q_L + Q_3 \quad \text{i.e. } v = 1 + v_3. \quad (21)$$

It is then possible to monitor and average  $X_{TR}$  and  $X_{T3}$  separately for the calculation of  $\bar{S}$  by Eq. (20). The average supersaturation can be reduced by  $S_{\max} = C'^2_{A0}/4P_s$ .  $S_{\max}$  represents the highest achievable value of  $\bar{S}$  when premixing both feed streams. Generally, the second term of the summation at the right hand side of Eq. (20) is larger than the first one, because of the experimentally high values of  $C'_{A0}/\sqrt{P_s}$ . If no interaction would exist between the feed streams and the rest of the tank (pure premixing),  $X_{T3}$  would be nil. Then Eq. (20) reduces to

$$\bar{S} = \frac{C'^2_{A0}}{2P_s} \left( \bar{X}_{TR} - \frac{\bar{X}_{TR}^2}{2} \right). \quad (22)$$

The next step would consist of the calculation of the nucleation fluxes. Nucleation rate, as well homogeneous as heterogeneous nucleation, is generally expressed by the Volmer and Weber (1926) relationship:

$$R_N = A_N \exp \left[ \frac{-B_N}{\text{Log}_e^2 S} \right]. \quad (23)$$

The average reduced nucleation flux is expressed by

$$\frac{\bar{R}_N}{A_N} = \exp \left[ \frac{-B_N}{\text{Log}_e^2 S} \right] = \int_{X_{TR}=0}^2 \int_{X_{T3}=0}^2 \exp \left( \frac{-B_N}{\text{Log}_e^2 S(X_{TR}, X_{T3})} \right) \times p(X_{TR}, X_{T3}) dX_{T3} dX_{TR}. \quad (24)$$

However, the demonstration made above for the average supersaturation cannot be applied to relation (24). Actually, the calculation of  $\bar{R}_N/A_N$  imposes the knowledge of the probability  $p(X_{TR}, X_{T3})$  to have simultaneously the values  $X_{TR}$  and  $X_{T3}$  at the same point. This would require that  $X_{TR}$  and  $X_{T3}$  are simultaneously measured at this point, and, consequently, it would necessitate two different tracers and two monitoring cameras.

#### 4. Experimental results with an inert tracer

The average reduced concentration is shown in Fig. 5 for the 90°-impinging jets mixing. In the Fig. 5(b), the two perpendicular feed pipes contain pure water and the reduced tracer concentration is  $X_{T3}$ , whereas, in the Fig. 5(a) one of the two perpendicular feed pipes contains the solution of inert tracer and the other one contains the pure water. In this case the reduced tracer concentration is  $X_{TR}$ .

The reduced tracer concentration varies between 0 (black), in the pure water feed stream jets, to 2 (white), in the inert tracer feed stream jets. A pixel represents a square of an area about  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$  in Figs. 5(a and b).

#### 5. The virtual experimental results with an ionic precipitation

By applying Eq. (20) to the concentrations fields resulting from experiments E<sub>1</sub> and E<sub>2</sub> we can predict the average supersaturation field for every pixel. The result is given in Fig. 6. High local supersaturations induce high local nucleation rates (see Eq. (23)). However, when applying Eq. (24), one should remark that  $R_N$  is a non-linear function of  $S$  and thus

$$\overline{R_N(S)} \neq R_N(\bar{S}). \quad (25)$$

A highly supersaturated zone appears in the mixing layer between the impinging jets with a maximum value of 0.72 for the reduced average supersaturation, which is relatively high with respect to the maximum value of 1. A more detailed analysis is made in Fig. 7: The reduced supersatura-

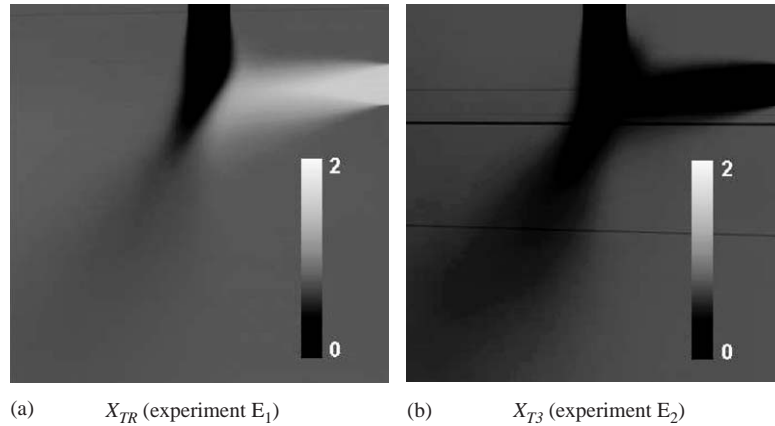


Fig. 5. Average reduced tracer concentrations: (a) the tracer is introduced in the right (horizontal) feed stream; (b) the tracer is introduced via feed 3.

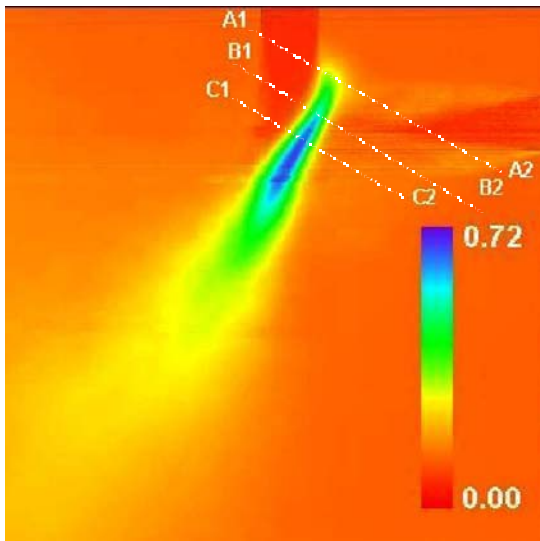


Fig. 6. Average reduced supersaturation  $\bar{S}/S_{\max}$ .

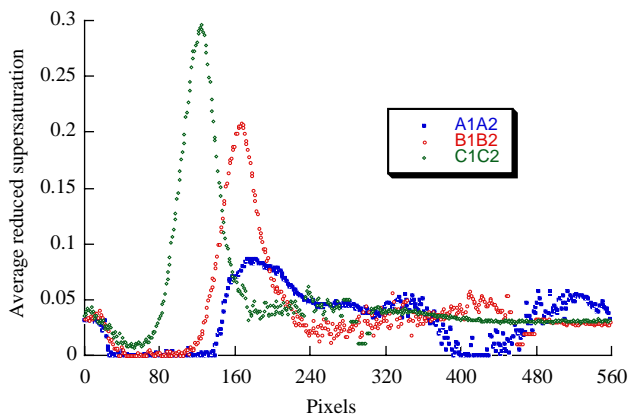


Fig. 7. Profiles of average reduced supersaturation  $\bar{S}/S_{\max}$  along the lines A1A2, B1B2, C1C2 defined in Fig. 6.

tion profiles on straight lines A1A2, B1B2 and C1C2 are plotted. Zero supersaturations are observed in the core of the jets on each line. The mixing plume shows average values about 0.05, while the highest peaks (up to 0.3 on line C1C2) are noticed in the central part of the mixing layer.

In this configuration, the risk of fouling on the inlet tubes is low, because the highest supersaturations arise far from the tubes.

## 6. Discussion

The same discussion on time and space resolution as for unmixed feed streams (David et al., 2003) still applies. During 35 ms exposure time, with an order of magnitude of the velocity of  $0.1 \text{ m s}^{-1}$  as expected in the jets, an eddy moves on about 50 pixels in the main flow direction. Consequently, exposure times of each pixel under 1 ms are recommended. Even in this case, the spatial resolution will not be better than the size of one pixel, i.e.  $70 \mu\text{m}$ . A better resolution in exposure time of the tracer images would increase the averaged squared terms  $\overline{X_{TR}^2}$  and  $\overline{X_{T3}^2}$  in Eqs. (20) and (22). Especially  $\overline{X_{TR}^2}$  would be modified because  $X_{TR}$  has a wider range of variation than  $X_{T3}$  (see Fig. 5). Thus the calculated average supersaturation would be reduced.

As noted in the preceding paper (David et al., 2003), the apparent paradox is that the average supersaturations are decreasing functions of the variance  $\sigma_{TR}^2$ :

$$\bar{S} = \frac{C_{A0}^2}{2P_s} \left( \overline{X_{TR}} - \overline{X_{T3}} + \frac{\sigma_{T3}^2 + \overline{X_{T3}^2} - \sigma_{TR}^2 - \overline{X_{TR}^2}}{2} \right). \quad (26)$$

Again, Eq. (26) indicates that the highest average supersaturations are obtained at locations where (a)  $\overline{X_{TR}} \neq 2$  and



$\overline{X_{T3}} \neq 0$ , or (b) both  $\overline{X_{TR}}$  and  $\overline{X_{T3}} \neq 1$  and (c) variance  $\sigma_{TR}^2$  is small (i.e. negligible fluctuations of tracer concentrations during experiment  $E_1$ ). Indeed, such locations are grossly the same as those for non-zero variance, but the areas of maximum supersaturations differ from those for maximum variances.

Generally, the goal of such premixing devices is to produce very small particles. As a consequence of the threshold effect illustrated by Eqs. (23), (24), the actual supersaturation must be as high as possible in a wide premixing zone in order to maximize the nuclei production flux. This is likely to occur when the average supersaturation is high over a large area. It is thus possible to detect premixing devices with a high ability to produce very small particles.

## 7. Conclusion

Averaged supersaturation fields in partially premixed feed precipitators were predicted from tracer concentration images obtained by PLIF by a simple mixing model. The method is based on the experimental monitoring of the same area during two successive experiments, where the tracer is injected via either one of the feed streams or a third additional feed stream with very a low flow rate. Thus, the most supersaturated regions could be determined for two feed streams impinging at  $90^\circ$ . A quantitative comparison of different mixing devices is thus possible, provided that instantaneous tracer concentration images are available. Zones or points with higher fouling risks can be foreseen, in order to avoid non-adapted geometries when performing precipitations with frequent occurrence of scaling.

However, due to the non-simultaneity of both records, the method was not able to also predict the averaged nucleation flux as it was previously done in the case of unmixed feed precipitators. The simultaneous use of two different tracers should make it possible to overcome this difficulty.

Other improvements of the method would consist of the reduction of exposure time in order to monitor faster fluctuations (i.e. smaller scales of mixing).

## Notation

$A_N$	constant, Eq. (23), $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$B_N$	constant, Eq. (23), dimensionless
$C$	concentration, $\text{mol m}^{-3}$
$\overline{C_A}$	mixing concentration of reagent A in the outlet, $\text{mol m}^{-3}$
$\overline{C_{A0}'} / \overline{C_B}$	feed concentration of reagent A, $\text{mol m}^{-3}$
	mixing concentration of reagent B in the outlet, $\text{mol m}^{-3}$
$\overline{C_{B0}'} / \overline{C_{T0}}$	feed concentration of reagent B, $\text{mol m}^{-3}$
	mixing tracer concentration in the outlet, $\text{mol m}^{-3}$

$\overline{C_{T0}'}$	feed concentration of fluorescent tracer, $\text{mol m}^{-3}$
$f_L$	feed stream fraction coming from the left inlet, dimensionless
$f_R$	feed stream fraction coming from the right inlet, dimensionless
$H$	height of the liquid in the tank, m
$N$	stirring speed, $\text{s}^{-1}$
$P$	joint probability density function, dimensionless
$P_s$	solubility product, $\text{mol}^2 \text{m}^{-6}$
$Q$	feed flow rate, $\text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
$R_N$	nucleation flux, $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$S$	supersaturation, dimensionless
$S_{\max} = \frac{C_{A0}^{\prime 2}}{4P_s}$	maximum achievable value of $\bar{S}$ , dimensionless
$T$	internal diameter of the tank, m
$v$	flow rate ratio, dimensionless
$V$	volume, $\text{m}^3$
$X_T$	reduced local concentration of the tracer, dimensionless

## Subscripts

3	third feed stream (in the bulk of the tank far away from the feed streams L and R)
A	reactant A
B	reactant B
L	left
R	right
Tfl	fluorescent tracer

## Superscripts

$m, n$	stoichiometric coefficients, dimensionless
—	time average

## References

- Baldyga, J., & Bourne, J. R. (1999). *Turbulent mixing and chemical reactions* (pp. 810–840). Chichester–New York–Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto: Wiley.
- Baldyga, J., Podgorska, W., & Pohorecki, R. (1995). Mixing-precipitation model with application to double-feed semibatch precipitation. *Chemical Engineering Science*, 50(8), 1281–1300.
- Benet, N., Muhr, H., Plasari, E., & Rousseaux, J. M. (2002). New technologies for the precipitation of solid particles with controlled properties. *Powder Technology*, 128(2–3), 93–98.
- David, R., Fall, A., Lecoq, O. (2003). Derivation of supersaturation and nucleation flux during precipitation from the mixing pattern of an inert tracer in the same device: Case of unmixed feed streams, *Chemical Engineering Science*, 58(13), 2883–2891.
- Fall, A., Lecoq, O., & David, R. (2001). Characterization of mixing in a stirred tank by planar laser induced fluorescence (PLIF). *Trans IChemE*, 79(A), 876–882.
- Fall, A., Lecoq, O., & David, R. (2002). Derivation of supersaturation and nucleation flux in a stirred tank from tracer concentration measurements



- by P.L.I.F. 15th international symposium on industrial crystallization, Sorrento, Italy.
- Fox, R. O. (1998). On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Proceedings*, 37(6), 521–535.
- Mahajan, A., & Kirwan, D. J. (1996). Micromixing effects in a two-impinging jets precipitator. *A.I.Ch.E. Journal*, 42(7), 1801–1814.
- Marchisio, D. L., Barresi, A. A., & Garbero, M. (2002). Nucleation, growth and agglomeration in barium sulphate turbulent precipitation. *A.I.Ch.E. Journal*, 48(9), 2039–2050.
- Mersmann, A. (2001). *Crystallization technology handbook* (2nd ed.) (pp. 45–79). New York: Marcel Dekker.
- Piton, D., Fox, R. O., & Marcant, B. (2000). Simulation of particle formation by precipitation using computational fluid dynamics. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 983–993.
- Tosun, G. (1988). Effect of addition mode and intensity on particle size distribution in barium sulphate precipitation, *Proceedings of the 6th European conference on mixing*, Pavia, Italy (pp. 161–170).
- Villermaux, J. (1989). A simple model for partial segregation in a semibatch reactor. *AIChE annual meeting*, San Francisco, paper 114a.
- Villermaux, J., & David, R. (1988). Effet du micromélange sur la précipitation. *Journal de Chimie Physique*, 85, 273–279.
- Villermaux, J., & Falk, L. (1994). A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids. *Chemical Engineering Science*, 49, 5127–5140.
- Volmer, M., & Weber, A. (1926). Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 119, 277–301.
- Zauner, R., & Jones, A. G. (2002). On the influence of mixing on crystal precipitation processes—application of the segregated feed model. *Chemical Engineering Science*, 57, 821–831.



## Dry Particle High-Impact Coating of Biopowders: Coating Strength

S. ÖTLES, O. LECOQ, AND J. A. DODDS

Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, RAPSODEE Research Center,  
Albi, France

*The aim of this study is to develop a fundamental knowledge on dry coating, to understand the coating strength of different bio-couples with a theoretical and experimental approach and how the dry coating is affected by the size of host particle and choice of dry particle coating equipment. For this purpose, we examine the feasibility of dry coating of two different particle size distributions of Cellets particles with talc using a Nara Hybridizer NHS-0, a 1L Cyclomix, and a Turbula blender. Special care is required to choose suitable operating conditions in order to achieve surface modification without breakage phenomena. An experimental methodology based on a commercial granulometer is used to study the coating strength of the composites and allows us to study the influence of particle size. The conclusion is that the smaller the guest-to-host size ratio, the stronger the coating. This result is in agreement with the estimation of particle adhesion with the help of a van der Waals approach. The influence of the coating equipment is also studied. The Hybridizer leads with the chosen operating conditions to the stronger coating.*

**Keywords** adhesion, bio-powders, dry coating, Nara hybridizer, strength, van der Waals

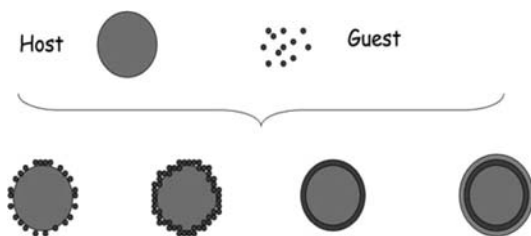
### Introduction

Over the past years, particle coating technology has grown in importance in both industrial applications and academic research. Powder coating is a method that focuses on modifying or improving some specific properties of powders that the natural product does not offer. Examples are flowability, dispersibility, solubility, wettability (hydrophilic/hydrophobic properties), electrostatic, electric, magnetic, optical, color, flavor, taste, particle shape/sphericity, sinterability, and solid phase reactivity in both dry and wet conditions (Pfeffer et al. 2001; Yang et al. 2005).

In dry particle coating processes, small (occasionally submicron-size) guest particles are coated onto larger (10 to 100 times) host particles in order to create value-added composite particulate materials Figure 1. The guest particles are brought into close contact with the host particles through the application of mechanical forces. Thus, either a discrete or continuous coating of guest particles can be achieved depending on the equipment, the powder characteristics, and the

This work has been accomplished within the BioPowders project, a RTN Marie Curie action financed by the 6th European Framework Programme.

Address correspondence to O. Lecoq, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, RAPSODEE Research Center, Albi 81013, France. E-mail: lecoq@enstimac.fr



**Figure 1.** Monolayer discrete, continuous (porous), continuous (film), and multilayer dry coating results.

process conditions including processing time and weight fraction of guest to host particles (Ramlakhan et al. 2000; Mujumdar et al. 2007).

The coating mechanisms are complex but from a general point of view they are linked to the interparticle forces such as van der Waals force, moisture bonding, electrostatic force, solid bridging, and mechanical interlocking. However, it is still difficult to quantify them correctly and to correlate them with the process. In this work we want to understand the influence of the host particle size and the coating equipment on the mechanical coating strength of the obtained composite particles.

## Experimental Methodology

### Materials

Cellets 90 and Cellets 200 particles from Pharmatrans Sanaq AG used as two different host components were coated with talc particles from Luzenac S.A. Table 1. These Cellets are pellets made of microcrystalline cellulose. As inert carriers, they are mainly used for controlled release formulations and for drug delivery. In this study two different particle sizes of Cellets have been used because the particles have a regular spherical shape, smooth surface, and very high mechanical strength that allows us to compare the effect of host particle size on coating strength of the powder couple. Talc is used in food and pharmaceutical industry as an effective anticaking agent and lubricant.

### Methods

In this study a Hybridizer (NHS-0, Nara Machinery, Japan), a Cyclomix (capacity 1 L, Hosokawa Micron B.V., Japan) and a Turbula blender (WAB A.G., Switzerland), shown in Figure 2, were used as the dry particle coating equipment.

The Hybridizer is a batch-operated device (maximum 50 g) with an active volume of about half a liter. It has three main parts: a high-speed rotor with six

**Table 1.** Properties of the particles

Materials	$d[1.0]$ ( $\mu\text{m}$ )	$d[4.3]$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_{\text{apparent}}$ (g/mL)	$\rho_{\text{solid}}$ (g/mL)
Cellets 90	74	100	0.80	1.52
Cellets 200	217	305	0.80	1.52
Talc	0.3	14	0.25	2.80



**Figure 2.** Nara Hybridizer NHS-0 (left), Cyclomix 1 L (center), Turbula blender (right).

blades, a stator, and a powder recirculation tube. The stator is surrounded by a circulating cooling or heating fluid jacket so that thermo-sensitive materials can be processed. Inside the hybridizer the host and the guest particles are subjected to high impaction and dispersion due to high rotating speed of the rotor. The particles undergo many collisions with each other, with the blades of the rotor and with the walls of the stator. The powders are repeatedly impacted, which breaks up agglomerates of the fine guest particles and attaches them to the surfaces of the large host particles with the formation of a discrete or continuous layer. The Hybridizer can be operated at different rotational speeds (up to 16000 rpm) and operation times (from 30 s up to 10 min) (Singh et al. 2001).

The Cyclomix is another type of high force mixer for dry particle coating. The mixing vessel is conical shaped and has a central impeller (with four sets of blades) that rotates at a speed up to 3000 rpm. The rotation creates centrifugal forces and pushes the product to the vessel wall. The conical shape of the vessel causes an upward movement of the product, which is reintroduced to the center when it reaches the top of the mixer, creating a circulation loop (Ng et al. 2007). The Cyclomix is also equipped with a cooling/heating jacket.

The Turbula is another type of mixer that allows mixing of powders by rotational movements of the chamber. It can generate rotational speeds from 22 to 96 rpm.

In this study 30 g batches (corresponding to optimum filling conditions, i.e., good mixing and recirculation) of host Cellets 90 and Cellets 200 particles with guest talc particles were processed with the Hybridizer under the same rotational speed of 4000 rpm (chosen to avoid fragmentation), with a processing time of 6 min (knowing that in such devices, it is admitted that the coating is achieved in 2–3 min and does not change with further processing time). For the Cyclomix, 500 mL batches (considered classically as the minimum volume for good mixing and recirculation) of host and guest particles were used. The rotational speed was chosen as 1600 rpm (to avoid fragmentation) for 6 min processing time (same as for the Hybridizer). For the experiments with the Turbula, the host particles, Cellets 90 and Cellets 200, were pre-manipulated by the Hybridizer at 4000 rpm and then they were mixed with talc in the Turbula (30 g batches) at 96 rpm for 6 min. In this study the host particles Cellets 90 were coated with 10% talc, and Cellets 200 were coated with 5% talc. This corresponds for the two couples to 20% of the maximum coverage of the host particles by the guest particles, according to the following model. We consider here a 2-D coverage model with nondeformable monosized particles. The relation for

monolayer coverage of a host sphere with guest spheres is given by the general Equation (1). The mass of guest particles/mass of host particles is:

$$\frac{m_{\text{guest}}}{m_{\text{host}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4Cd\rho'(1+d)^2}} \quad (1)$$

with  $d = d_{\text{guest}}/d_{\text{host}}$  and  $\rho' = \rho_{\text{guest}}/\rho_{\text{host}}$  and  $C$  the packing fraction or coverage, i.e., the ratio of the covered surface to the total surface. If we consider hexagonal compact packing, the coverage  $C$  is at its maximum value, i.e.,  $\pi/2\sqrt{3} = 0.906$ . Other coverage models can be possible (Hinrichsen et al. 1990). In this reference situation, this means the total covered surface is not 100% but only 91%. For the first couple (respectively the second), the hexagonal monolayer is achieved with around 50% (respectively 25%) of guest-to-host mass ratio. We have chosen to work with only one-fifth of that quantity to be in a “similar coverage situation” for the two couples.

In addition, Cellets 90 and Cellets 200 particles were also mixed with talc particles by a simple manual mixing method. These are referred to as the “basic mixing” samples and were prepared by simply mixing the Cellets and talc together with a spatula for 6 min. These samples were compared with those prepared with the Hybridizer, Cyclomix, and Turbula.

A Malvern Mastersizer with the Sirocco dry powder feeding system was used to evaluate the strength of the coating on the host particles. The range of particle size measurement of the Mastersizer is from 0.02 to 2,000 microns. In this apparatus powder de-agglomeration is controlled by adjusting the dispersing air pressure (from 0.1 to 4.0 bar) in a coaxial venturi feeding system followed by a right-angle tube. The falling sample is first accelerated in the vertical part after the feeding funnel. Then, the particles reach the right-angle tube: the sudden change of direction creates an impacting zone, de-agglomerating the sample. If the powder is too fragile, breakage may occur.

In this study we determined at which dispersing air pressure the guest particles start to be liberated from the host particles according to a previously developed methodology in our laboratory (Vilela et al. 2005). This liberation pressure, even though arbitrary, is an interesting tool to compare different coatings.

## Results and Discussion

### Preliminary Study

As a preliminary study, samples of Cellets 90 and Cellets 200 were processed alone for 6 min in the Hybridizer at different speeds of rotation: 4,000, 5,600, and 9,600 rpm. The particle size of the final Cellets particles were determined with the Mastersizer and expressed as the  $d[4.3]$  or volume mean diameter. In addition, the yield of the Hybridizer was determined, that is, the percentage of material removed from the device at the end of an experiment with respect to the amount put in at the start. The results are shown in Figure 3.

As expected, the yield never reaches 100%, because of particles adhering on the walls of the equipment. This is amplified when the velocity is increased. A possible reason would be that agitation tends to create fines (de-agglomeration or attrition) that are more likely to stick to the surfaces. In the time and velocity ranges investigated, this phenomenon does not change the  $d[4.3]$ , which is a volume-averaged diameter and hence not influenced by a small increase of fine particles.

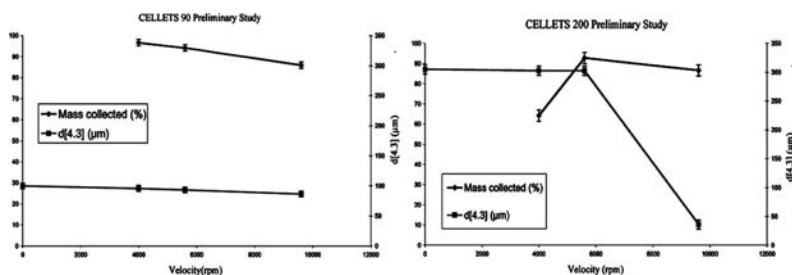


Figure 3. Yield and size for the two hybridized Cellets.

For Cellets 200, the situation is different. At 4,000 to 5,600 rpm, the yield is increased because the increase of agitation helps the purge of the particles out of the apparatus. After 5,600 rpm, breakage occurs: the yield and the size decrease. The 4,000 rpm velocity is chosen as we want to avoid breakage and study only the coating phenomena.

It can be seen that the powder produced at low speeds of rotation has an initial particle size  $d[4.3]$  of about  $100\text{ }\mu\text{m}$  for Cellets 90 and  $305\text{ }\mu\text{m}$  for Cellets 200, but the mean particle size is reduced with higher speeds of rotation greater than 5,600 rpm. This would indicate particle breakage at these high speeds of rotation. To be able to understand the effect of host particle size on the coating strength we need to avoid particle breakage or at least to minimize it. For that reason 4,000 rpm rotational speed was chosen for the Hybridizer. The same concept was applied to the experiments using the Cyclomix and the Turbula. Rotational speeds were chosen in order to avoid breakage of the host particles.

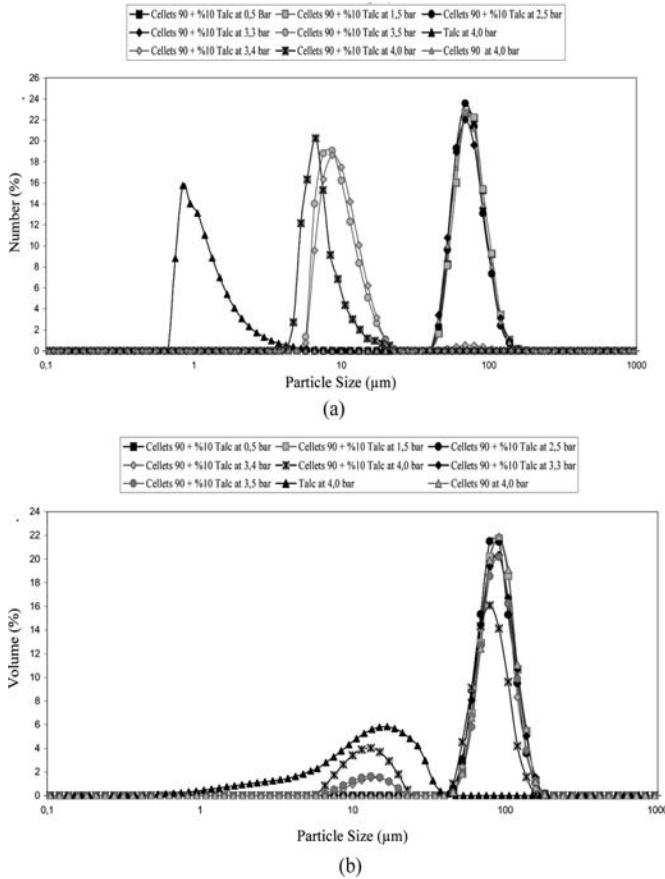
### Effect of Dry Coating Equipment on Coating Strength

The methodology used to evaluate the coating strength is based on particle size analysis by the Malvern Mastersizer in dry feed mode. Ideally, increasing the dispersing air pressure causes liberation of the guest particles from the surface of the host particles. This threshold liberation pressure is detected by following the number fraction particle size distribution (nPSD) in parallel with the volume fraction particle size distribution vPSD (Vilela et al. 2005; Ouabbas et al. 2007). The nPSD is derived from the vPSD by assuming spherical particles. By definition the number fraction  $x_{Ni}$  is linked to the volume fraction  $x_{Vi}$  according to:

$$x_{Ni} = \frac{x_{Vi}d_i^3}{\sum x_{Vi}d_i^3} \quad (2)$$

The methodology is based on the simultaneous analysis of the volume and number particle size distributions. It is important to recall that qualitatively speaking, the vPSD is masking the “fine particles” information (when existing) and is adapted to visualize the information of the “larger particles.” The nPSD is masking the “large particles” information (when existing) and is adapted to visualize the “finer particles” that could not be detected in the vPSD.

Figures 4 and 5 give the evolution of the number and volume distributions with dispersing pressures (0.5 to 4.0 bar) showing three main populations of particles.



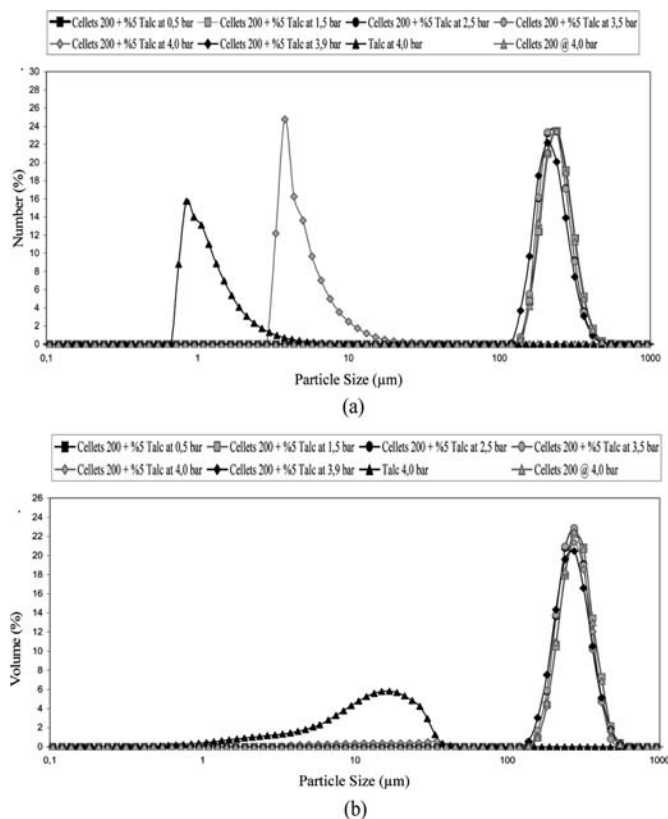
**Figure 4.** (a) Evolution of number size distributions with dispersing pressures (Cellets 90 + 10% talc in the Hybridizer) and (b) Evolution of volume size distributions with dispersing pressures (Cellets 90 + 10% talc in the Hybridizer).

In Figure 4, the first population at about 100  $\mu\text{m}$  is maintained until 3.4 bar pressure. After 3.4 bar pressure, the particles start to detach from each other and the nPSD moves towards the distribution of talc powder. This indicates that for the Cellets 90 particles coated with 10% talc by the Hybridizer, the coating is maintained until 3.4 bar pressure.

It is important to notice that in Figure 4 (also in Figure 5) the nPSDs after detachment are different from the initial composite size distribution but also from the talc powder distribution. The highlighted phenomenon reveals a detachment not only of simple talc particles (approximately 1  $\mu\text{m}$ ) but also mainly of agglomerates (approximately 10  $\mu\text{m}$ ).

The graph of Cellets 200 particles with 5% talc shows that up to a dispersing pressure of 3.9 bar the nPSDs are similar at around 305  $\mu\text{m}$ . After 3.9 bar pressure





**Figure 5.** (a) Evolution of number size distributions with dispersing pressures (Cellets 200 + 5% talc in the Hybridizer) and (b) Evolution of volume size distributions with dispersing pressures (Cellets 200 + 5% talc in the Hybridizer).

it can be seen that the distribution moves closer to that of the talc. It indicates that the particle detachment for Cellets 200 with 10% talc powder couple starts at 3.9 bar dispersing pressure. All the data of this characterization method for the various coating processes are given in Table 2 (initial talc: 0.8–0.3  $\mu\text{m}$ , initial Cellets 90: 82.5–77.1  $\mu\text{m}$ , initial Cellets 200: 257.3–251.2  $\mu\text{m}$ ).

More precisely, the dispersing pressures for particle detachment for both Cellets 90 with 10% talc and Cellets 200 with 5% talc powder couples for each dry particle equipment are given in Table 3.

According to the results, it is observed that the coating strength of Cellets 200 with talc particles is stronger than the coating strength of Cellets 90 with talc particles for each type of dry particle equipment. Moreover, if we compare the influence of the equipment on the coating strength, it can be observed that the coating strength of particles that were manipulated in the Hybridizer are stronger than those in the Cyclomix, the Turbula, and the “basic mixing.”

**Table 2.** Changes in  $d(n, 0.5)$  ( $\mu\text{m}$ ) for Cellets with dispersing pressures

Pressure (bar)	Air velocity (m/s)	Cellets 90 (A)	Cellets 90 (B)	Cellets 90 (C)	Cellets 90 (D)	Cellets 200 (E)	Cellets 200 (F)	Cellets 200 (G)	Cellets 200 (H)
0.5	36.0	80.1	80.7	79.8	79.5	256.4	253.8	251.1	300.9
1.5	71.0	80.1	80.8	1.3	4.8	256.4	243.5	249.5	4.9
2.5	98.0	77.2	77.8	1.2	4.5	246.0	233.5	4.5	4.6
3.5	119.0	9.7	1.8	1.2	4.5	245.7	192.0	4.4	4.5
4.0	128.0	6.2	1.6	1.2	1.4	4.9	4.4	4.2	4.3

(A) with 10% talc by Hybridizer; (B) with 10% talc by Cyclomix; (C) with 10% talc by Turbula; (D) with 10% talc by basic mixing; (E) with 5% talc by Hybridizer; (F), with 5% talc by Cyclomix; (G) with 5% talc by Turbula; (H) with 5% talc by basic mixing.

### Van der Waals Forces between Particles

The objective of this part is to obtain a rough estimation of the effect of host particle size on van der Waals forces between the particles. It is known that the surface roughness may have an important effect on van der Waals forces between the studied particles, but in this preliminary estimation it was not taken into account.

The van der Waals attractive force at solid interfaces that occurs as a result of fluctuating dipoles at the atomic level was integrated by Hamaker (Tabor 1977; Israelachvili 1992; Fatah 2007) to predict the attraction between two macroscopic nondeformable bodies. According to the Hamaker integration, the van der Waals force between two spherical, smooth, and rigid particles denoted 1 and 2 can be derived from Equation (3).  $A_{12}$  is the Hamaker constant calculated with Equation (3).  $R_1$  and  $R_2$  are the radii of the interacting spheres and  $z_0$  is the minimum contact distance, classically taken as 0.4 nm. The distance between the particles is considered much smaller than the particle diameters.

$$F_{vdw} = \frac{A_{12}R_1R_2}{6(R_1+R_2)z_0^2} \quad (3)$$

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} * A_{22}} \quad (4)$$

For an approximate calculation, the Hamaker constant for Cellets (90 and 200) was taken from the literature as the Hamaker constant of microcrystalline cellulose, as shown in Table 4 (Dreu et al. 2005). At this stage we neglect the effect of surface

**Table 3.** Detachment dispersing pressures and air velocities for different dry coating equipment

Equipment	Cellets 90 with 10% talc	Cellets 200 with 5% talc
Hybridizer	3.4 bar; 117 m/s	3.9 bar; 127 m/s
Cyclomix	2.9 bar; 106 m/s	3.4 bar; 118 m/s
Turbula	1.2 bar; 59 m/s	1.8 bar; 82 m/s
Basic mixing	0.7 bar; 40 m/s	1.1 bar; 59 m/s

**Table 4.** Adhesion estimation between Cellets particles and between Cellets and talc

Particle interaction	Hamaker constant ( $10^{-19}\text{J}$ )	Estimated $F_{vdw}$ ( $10^{-7}\text{N}$ )
Cellets 90 with Cellets 90	1.12	3
Cellets 90 with talc	0.97	62
Cellets 200 with Cellets 200	1.12	9
Cellets 200 with talc	0.97	68
Talc with talc	0.84	3

roughness, which may play a very important role (Ramlakhan et al. 2000), but it is supposed to be identical between Cellets 90 and Cellets 200.

The calculated  $F_{vdw}$  values for each powder couple are given in Table 4. The observed general trend is interesting for the coating operation. The adhesion between Cellets-talc ( $6.2\text{--}6.8\ \mu\text{N}$ ) is greater than that between the host particles ( $0.3\text{--}0.9\ \mu\text{N}$ ) or between the guest particles ( $0.3\ \mu\text{N}$ ). Hence, the dry coating process is helped by the initial adhesion properties of the chosen powders.

It is also observed that the adhesion between Cellets-talc increases with increasing size of the Cellets diameter (expected from Equation (3)), more precisely with the decrease of the guest-to-host size ratio.

Furthermore, the van der Waals approach gives a ratio of the adhesion of  $68/62 = 1.1$ , which is very close to the ratio of the detachment kinetic energies  $127^2/117^2 = 1.2$  in the Hybridizer or  $118^2/106^2 = 1.2$  in the Cyclomix. Further experiments should be carried out to confirm the observed trend. Nevertheless, the link between the initial “affinity” and the “mechanical coating strength” is not straightforward. Actually, the process action and the elastic-ductile properties of the materials must also play an important role and are still not taken into account. Nevertheless, in this simplified approach there is a link between the coating strength and the size of the host particle for all the studied processes.

## Conclusions

Dry powder coating is an interesting way for modifying the surface properties of particles. Coating of the host particles by guest particles can be achieved by high-energy impact coating devices and also even by a simple stirring method but not with the same mechanical strength. The Nara Hybridizer (NHS-0) and the Cyclomix were used successfully to coat the two different sizes of Cellets particles as host particles with talc as guest particles with two different weight percentages, 10% and 5%. The coating strength of the particles depends on the way the host and guest particles are brought into contact and on the physicochemical interactions between them. The van der Waals forces have an important role in particle adhesion and give an idea of the initial adhesion affinity between the powders. To study the influence of the host particle size on the coating strength of the composite particles an experimental method was used. It was observed that the smaller the size ratio of guest and host particles the stronger the coating strength for all the processes used.

There are many factors influencing adhesion: particle size and shape, surface roughness, material hardness and elasticity, and the work of adhesion and surface free energy. Surface roughness is one of the most important characteristic

influencing adhesion because it is strongly related to the geometry of contact. It will be characterized with atomic force microscopy in a future study.

## References

- Dreu, R., J. Sirca, K. Hodi, T. Burjan, & O. Planinsek. 2005. Physicochemical properties of granulating liquids and their influence on microcrystalline cellulose pellets obtained by extrusion-spheronisation technology. *Int. J. Pharm.* 291: 99–111.
- Fatah, N. 2007. Etude et comparaison des poudres microniques et nanometriques: Approche microscopique pour le calcul des propriétés interparticulaires. Paper presented at Science et Technologie des Poudres, Albi, France, 23–25 May.
- Hinrichsen, E. L., J. Feder, & T. Jossang. 1990. Random packing of disks in two dimensions. *Phys. Rev. A* 41 (8): 4199–4209.
- Israelachvili, J. 1992. *Intermolecular and Surface Forces*. London: Academic Press.
- Mujumdar, A., D. Wei, R. N. Dave, R. Pfeffer, & C.-Y. Wu. 2004. Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating. *Powder Technol.* 140 (1–2): 86–97.
- Ng, B. H., C. C. Kwan, Y. L. Ding, M. Ghadiri, & X. F. Fan. 2007. Solids motion in a conical frustum-shaped high shear mixer granulator. *Chem. Eng. Sci.* 62: 756–765.
- Ouabbas, Y., J. A. Dodds, A. Chamayou, & M. Baron. 2007. Particle-particle coating in a Cyclomix impact mixer. Paper presented at 3rd International Granulation Workshop EFCE, Sheffield, UK, 28–29 June.
- Pfeffer, R., R. Dave, D. Wei, & M. Ramlakhan. 2001. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technol.* 117: 40–67.
- Rabinovich, Y. I., J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh, & B. M. Moudgil. 2000. Adhesion between nanoscale rough surface. I. Role of asperity geometry. *J. Colloid Interface Sci.* 232: 10–16.
- Ramlakhan, M., C. Wu, S. Watano, R. Dave, & R. Pfeffer. 2000. Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: Modification of surface properties and optimization of system and operating conditions. *Powder Technol.* 112: 137–148.
- Singh, P., K. Solanky, R. Mudryy, R. Pfeffer, & R. Dave. 2001. Estimation of coating time in the magnetically assisted impaction coating process. *Powder Technol.* 121: 159–167.
- Tabor, D. 1977. Surface forces and surface interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 58: 2–13.
- Vilela, A., A. Chamayou, P. Accart, C. Rolland, M. Baron, & J. A. Dodds. 2005. The evaluation of the strength of interactions between magnesium stearate and an active pharmaceutical substance coated by mechanical action. In *8th International Symposium on Agglomeration, Bangkok, Thailand, 16–18 March*. The Industrial Pharmacists Group, pp. 285–294.
- Yang, J., A. Sliva, A. Banerjee, R. Dave, & R. Pfeffer. 2005. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technol.* 158: 21–33.



# Dry particle high coating of biopowders: An energy approach

S. Otles, O. Lecoq\*, J.A. Dodds

RAPSODEE Research Center Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 81013 Albi, France

## ARTICLE INFO

Available online 25 August 2010

### Keywords:

Dry coating  
Coating strength  
Energy  
Adhesion  
Hybridizer  
Cyclomix

## ABSTRACT

The general aim of this paper is to study the coating strength of different composite powders with an experimental approach based on mixing energy descriptors derived from linear velocity at the end of paddles. The chosen system is Cellets particles coated with Talc particles, with two size ratios: 7 and 22. The studied processes are Nara Hybridizer NHS-0, 1 litre Hosokawa Cyclomix, Turbula mixer and finally "Basic Mixing". The developed energy analysis leads to quantitative comparison of the equipment and helps to show the specific dry coating improvement in term of coating strength compared to the simple ordered mixing phenomenon.

According to the chosen energy descriptors, in accordance with the literature, the Hybridizer is the higher energy system and leads with the chosen operating conditions to the stronger coating. If we compare the other processes, the increase of mixing energy always leads to an increase of coating strength as soon as breakage is avoided. This can be possible by choosing the adapted operating parameters in each system.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Dry coating technology has become over the years an environment friendly and economical alternative compared to other classical methods. No solvents are used and it doesn't require any drying step. Some successful examples of controlled end-use properties can be found in the literature, showing successful ways of producing engineered particles [1,2].

In dry particle coating processes, small guest particles are mixed with larger (10 to 100 times) host particles in order to create value-added composite particulate materials. According to the chosen process, the operating conditions and the material properties, different situations can be observed: from simple rebound to attrition or breakage (Fig. 1). In between, it is possible that the guest particles come into contact with the host particles through the application of mechanical forces, and create composite particles [3,4].

The coating mechanisms are complex and involve ordered mixing [5], kinetics of fine particle transfer [6], filming, embedding, attaching, electrifying, fixing, rounding etc., but it is still difficult to estimate the phenomena correctly. One challenge today is to correlate the physico-chemico-mechanical phenomena to the process and the material properties (Fig. 2).

In order to improve the fundamental knowledge of dry coating, a better description of the coating equipment is necessary. In this work we developed global energy descriptors based on linear velocity at the end of the mixing paddles. This approach is largely inspired from the

liquid mixing area. Within this context, we studied the influence of the process and the size ratio on the dry coating results.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Cellets particles were coated with Talc particles (Table 1 and Fig. 3). These Cellets are made of microcrystalline cellulose, and are mainly used for controlled release formulations and for drug delivery. In this study the Cellets were used because the particles have a regular spherical shape, smooth surface and very high mechanical strength. Talc is used in food and pharmaceutical industry as an effective anti-caking agent and lubricant. The size ratio of the powder couples are  $100/14 = 7$  and  $305/14 = 22$ .

### 2.2. Methods

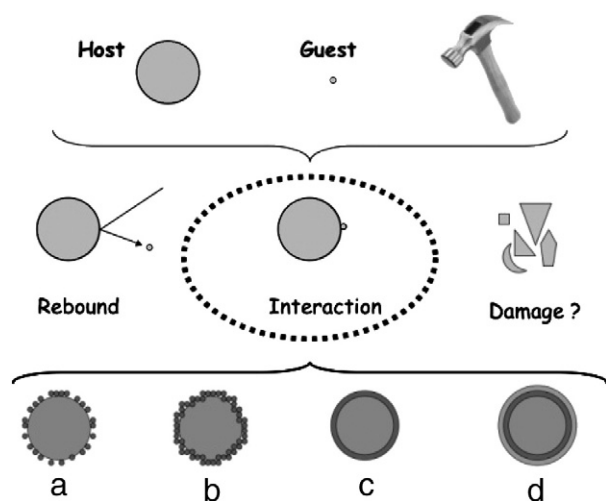
#### 2.2.1. Equipments tested

In this study a Hybridizer (NHS – 0, Nara Machinery, Japan), a Cyclomix (capacity one litre, Hosokawa Micron B.V., Japan) and a Turbula (WAB A.G., Switzerland) shown in Fig. 4, were used as the dry particle coating equipments. Description of these systems can be found elsewhere [7,8]. The Hybridizer and the Cyclomix are equipped with a cooling/heating jacket because they are high energy mixing systems compared to the Turbula.

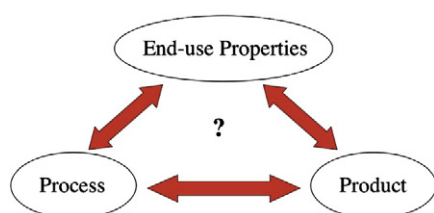
The Turbula is a powder blender which allows mixing of powders inserted into a container set in a three-dimensional movement that exposes the product to an always changing, rhythmically pulsing motion.

\* Corresponding author.

E-mail address: [lecoq@enstimac.fr](mailto:lecoq@enstimac.fr) (O. Lecoq).



**Fig. 1.** Mechanical action on a powder mix of host particles and guest particles: if interaction is possible, it may lead to monolayer discrete (a), continuous porous (b), continuous film (c) or multilayer coating (d). [Adapted from [1]].



**Fig. 2.** Relationship chart between the three "P" for a dry coating process.

"Basic mixing", i.e. mixing manually with a spatula is carried out for comparison.

### 2.2.2. Experiments conditions

To be able to understand the effect of host particle size on the coating strength we need to avoid particle breakage or at least to minimize it. A preliminary study determined the conditions for the beginning of breakage in all the equipments. In accordance with these results, arbitrary rotational speeds were chosen below the breakage limit, as indicated in Table 2. Discussion will follow in the paper showing the difficulty to compare different apparatus with different sizes and geometries and highlighting the question: how to choose comparable operating conditions? (if possible).

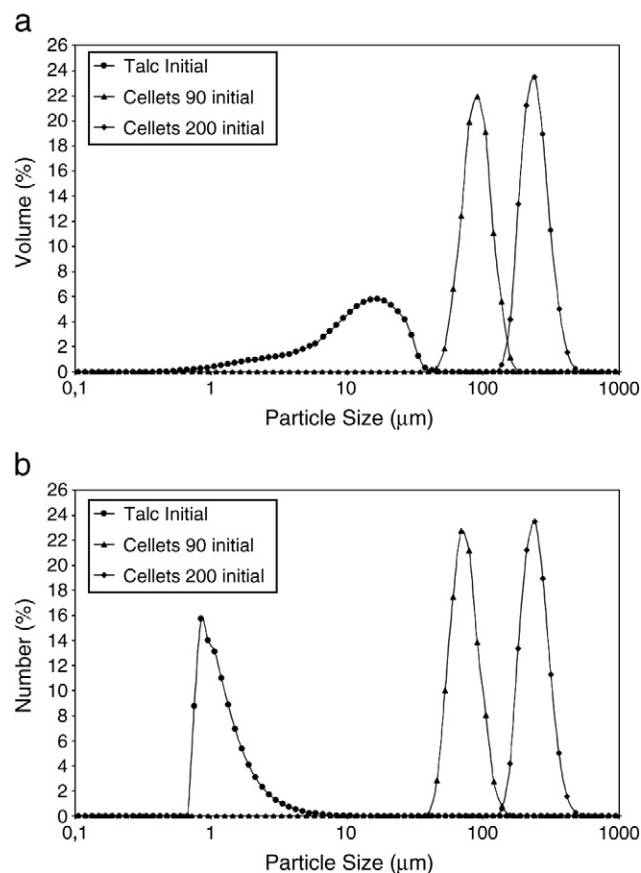
The batch processing time was kept constant at 6 minutes. For the experiments with the Turbula, the Cellets host particles, were first pre-manipulated by Hybridizer at 4000 rpm and then they were mixed with Talc in the Turbula. So we compare initial particles with similar stress history.

In this study the host particles Cellets 90 were coated with 10% Talc, and Cellets 200 were coated with 5% Talc. This corresponds for the two couples to 20% of the maximum coverage of the host particles by the guest particles [9].

In addition, Cellets 90 and Cellets 200 particles were also mixed with Talc particles by a simple manual mixing method called "basic mixing". Samples were prepared by simply mixing the Cellets and Talc together with a spatula for 6 minutes.

**Table 1**  
Studied powders properties.

Materials	d[4.3] (μm)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Origin
Cellets 90 or 200	100 or 305	1520	Pharmatrans Sanaq AG, Switzerland
Talc	14	2800	Luzenac SA, France



**Fig. 3.** Particle size distributions in volume (a) and in number (b) of the studied materials (Malvern Mastersizer).

### 2.2.3. Analyses

In this paper we determine at which dispersing air pressure (range 0.1 – 4.0 bar) the guest particles start to be detached from the host particles according to a previously developed methodology using a Malvern Mastersizer equipped with the Sirocco dry powder feeding system [10]. This "liberation" pressure, even though arbitrary, is an interesting tool to compare different coatings. We use it as an estimation of the coating strength.

### 2.2.4. Mixing energy description

If comparison of the different used processes is wanted, it can be interesting to derive global energy descriptors. However it is important to insist that the authors are well aware that these processes are working with different impeller geometries and sizes, hence different level of impact, shearing, friction... The objective here is only to set a global approach and to propose energy descriptors inspired by the liquid mixing area. The basic principle is to characterize a complex mixing system by a characteristic velocity

**Table 2**  
Operating conditions.

Equipment	N (rpm)	V <sup>(3)</sup> (m/s)	E <sup>(3)</sup> (J/kg)	Mass (g)	Solid volume fraction (%)
Hybridizer	4000	25	316	30 <sup>(1)</sup>	4
Cyclomix	1600	8	36	620 <sup>(2)</sup>	40
Turbula	96	1.5	1.1	30	2
Basic mixing	-	~1	0.5	30	2

(1) corresponding to the optimum filling conditions, i.e. good mixing and recirculation.  
(2) 500 ml is considered classically as the minimum volume for good mixing and recirculation.

(3) explained in Table 3.

**Table 3**  
Equipment descriptions.

Equipment	Characteristic dimension (cm)	Rotation frequency N (rpm)	Characteristic velocity V(m/s)	Characteristic energy E (J/kg)	Comment
Hybridizer	R = 6	4000	$2\pi NR = 25$	$V^2/2 = 316$	6 identical paddles
Cyclomix	$R_1 = 3.5$ $R_2 = 5.0$ $R_3 = 6.3$ R = 15	1600	$2\pi N(\Sigma R_i/3) = 8$	$(\Sigma V_i^2/3)/2 = 36$	3 pairs of different paddles
Turbula	-	96	1.5	1.1	No paddle
Basic mixing	-	-	~1	0.5	Glass stirrer

derived from the tip velocity of the impeller. From this velocity, kinetic energy can be calculated. The Table 3 summarizes the analysis according to the dimensions found in Fig. 4.

According to impeller classification, the Hybridizer is similar to a radial flow impeller with radial discharge of the mix from center to the walls. Whereas the Cyclomix is similar to a axial impeller, with recirculating flow downwards in the center and upwards at the walls. From classical dimensionless analysis [11], considering equivalent power numbers in turbulent regime, we define the following relation of the power of the mixer :

$$P \approx \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \quad (1)$$

With  $N$  the rotation frequency (revolution per second),  $\rho$  the density of the mixed medium (kg/m<sup>3</sup>) and  $D$  a characteristic dimension of the system, here the diameter of the impeller.

### 3. Results

#### 3.1. Qualitative observation

Fig. 5 shows the obtained coated particles in our tests. The S.E.M. images show that the Cellets particles are not broken in all the used mixers. Hence, it is possible to study the coating phenomenon alone, and compare the influence of the process and the size ratio on the coating quality.

#### 3.2. Effect of dry coating equipment on the coating strength

The methodology used to evaluate the coating strength is based on particle size analysis by the Malvern Mastersizer in dry feed mode. Ideally, increasing the dispersing air pressure causes separation of the guest particles from the surface of the host particles at a certain level of dispersion energy. This threshold "liberation" pressure is detected

by following the number fraction particle size distribution in parallel with the volume fraction particle size distribution [9,10]. In this paper, only the evolutions of the median number diameter  $d(N, 50\%)$  with increasing pressure are presented. When an detachment event occurs, the coating strength is obtained and is linked to a sudden change in this diameter, very sensitive to finer particles.

Fig. 6 shows the evolution of the number median diameters for all the initial powders alone. For the Cellets, the diameters are not changing due to the dispersion energy in the range 0.5 – 4 bars in the Venturi system of the Malvern granulometer. It is supposed that the energy level reached in the dispersion system will never lead to the fragmentation of the tested particles. The decrease in diameter observed for Talc corresponds actually to a decrease of the size of the Talc agglomerates (checked with S.E.M. observation).

Figs. 7 and 8 show the variation of the diameters for the two Cellets composite particles when introduced in the dispersion test. Experimentally, when a sudden change is observed, the variation of the pressure is reduced from 0.5 to 0.1 bar step increase, which corresponds to the accuracy level of the method.

In summary, the dispersing pressures for particle detachment for the two Cellets composites for each dry particle equipment are given in Table 4. According to the results, it is observed that the higher the size ratio, the larger the liberation pressure, i.e. the coating strength. This is in accordance with the literature and with the van der Waals interaction theory. The order of coating quality (strength) is, with the arbitrary chosen operating conditions : Hybridizer > Cyclomix > Turbula > Basic Mixing. The next part will give some details of this classification in relation with energy considerations.

### 4. Energy considerations

Fig. 9 shows a new data presentation, including mixing energy descriptors defined above, i.e. the kinetic energy derived from characteristic tip impeller velocity. In our experiments, the Hybridizer

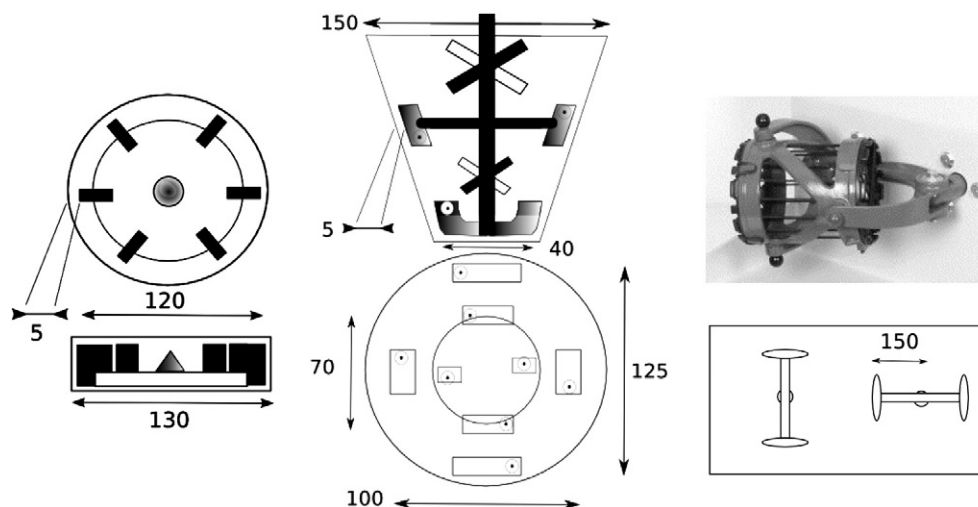


Fig. 4. Hybridizer (left), Cyclomix (center) and Turbula blender (right).



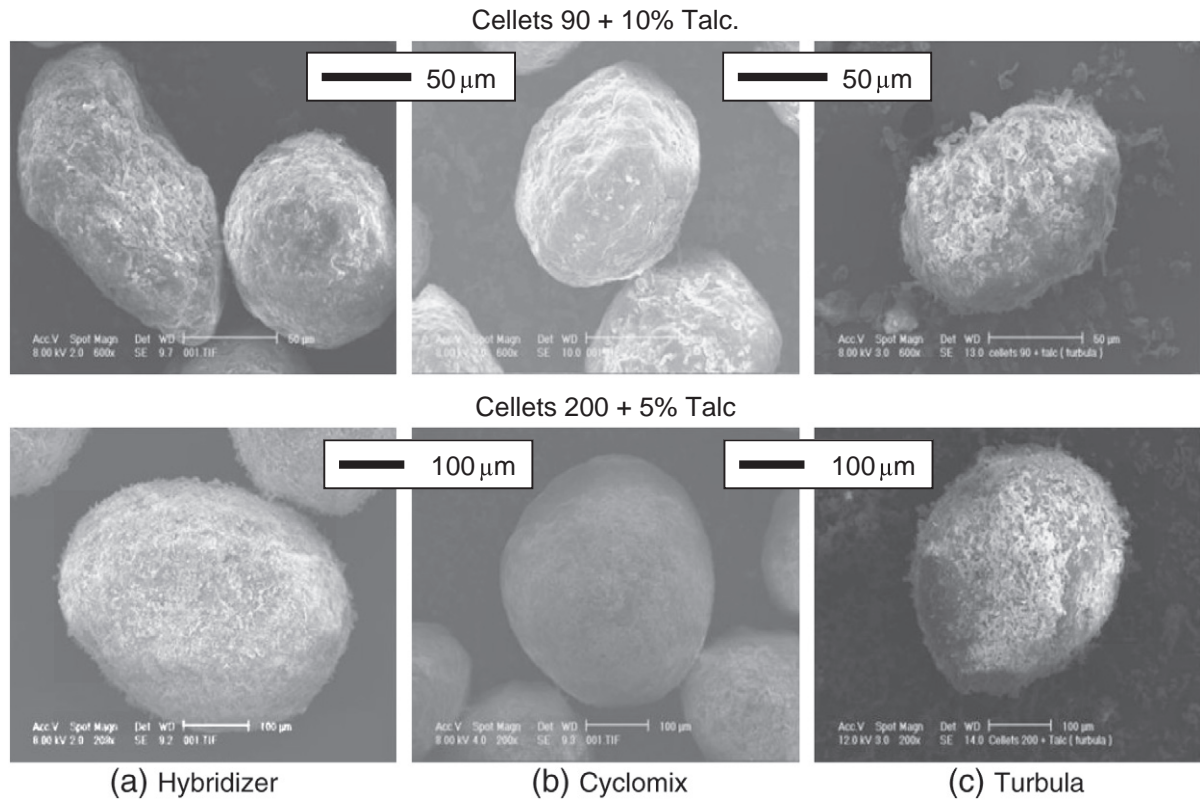


Fig. 5. S.E.M. images of the coated Cellets with Talc.

consumes the most energy and Basic Mixing uses the least. The graph shows a direct relationship between the energy provided by the equipment and the coating strength, estimated by the detachment pressure. As expected, the larger the energy given to the mix host and guests particles, the larger the detachment pressure and the better the adhesion. If we compare with ordered mixing adhesion (Basic Mixing), the coating strength obtained with high energy mixers is 3 to 4 times larger, but the energy requirement is 100 to 1000 times larger.

If we come back to relation (1), the calculations give that the mixing power of the Hybridizer is around ten times the mixing power of the Cyclomix. It is interesting to notice that the power approach (power ratio  $442/49 = 9.0$ ) leads to the same order of magnitude obtained from the energy approach summarized in Table 3 (energy ratio  $316/36 = 8.8$ ).

If we want to compare the two mixers at the same mixing power (power ratio = 1), keeping constant the other operating conditions,

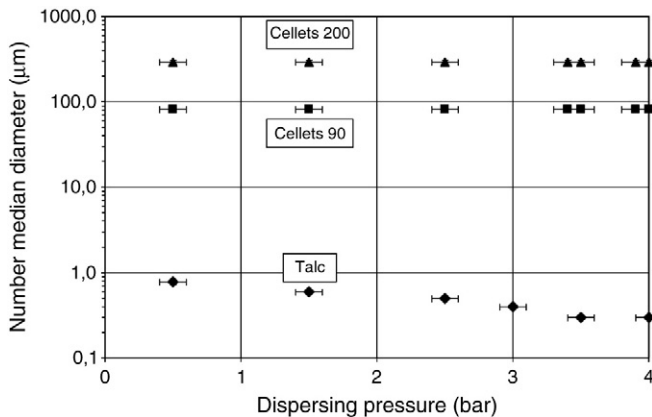


Fig. 6. Evolution of diameter with dispersing pressures for initial powders.

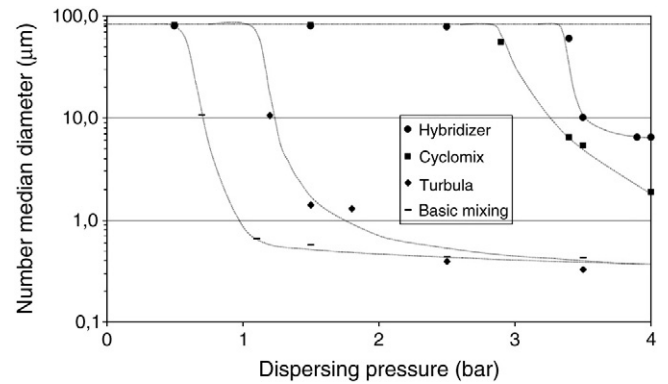


Fig. 7. Evolution of diameter with dispersing pressures for Cellets90 + 10% Talc.

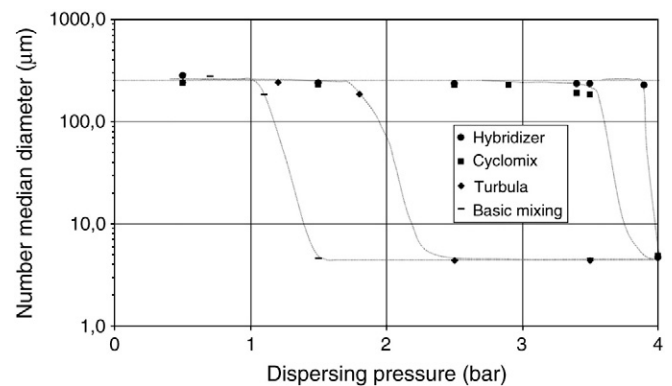


Fig. 8. Evolution of diameter with dispersing pressures for Cellets200 + 5% Talc.



**Table 4**

Detachment Pressures for the composites Cellets in the different equipments.

Equipments	Detachment pressure for Cellets 90 with 10% Talc [bar]	Detachment pressure for Cellets 200 with 5% Talc [bar]
Hybridizer at 4000 rpm	3.4	3.9
Cyclomix at 1600 rpm	2.9	3.4
Turbula at 96 rpm	1.2	1.8
Basic Mixing	0.7	1.1

the calculations show that the rotation speeds of the Hybridizer must be 1.6 larger than the rotation speed of the Cyclomix. If the rotation of Cyclomix is 1600 rpm, the Hybridizer should rotate at 2560 rpm to have the same mixing power. But, it must be clear that this approach is not taking into account the geometries of the mixers and the involved mixing-coating mechanisms. This means that power-similar coating equipments shouldn't lead to the same end-use properties.

## 5. Conclusion

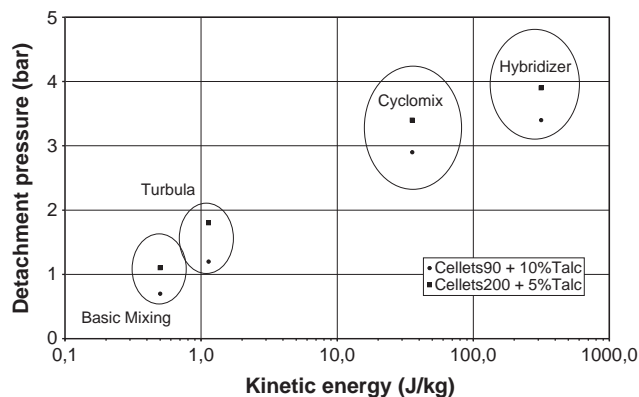
Dry coating is an interesting way of obtaining tailored end-use properties particles. But so far, it still lacks fundamental knowledge. This work aimed at developing an energy approach in order to show the influence of the process and the size ratio on the coating strength of composite particles. The larger the size ratio and the larger the mixing energy used, the better the coating quality, in term of coating adhesion. Among various prospects, torque measurement and force transducers set on the paddles would certainly bring more precise quantification of the mechanical action on the particles.

## Acknowledgements

This work has been accomplished within the Biopowders project, a RTN Marie Curie action financed by the 6th European Framework Programme.

## References

- [1] R. Pfeffer, R. Dave, D. Wei, M. Ramlakhan, Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating, *Powder Technology* 117 (2001) 40–67.

**Fig. 9.** Variation of coating strength with mixing kinetic energy in different apparatus.

- [2] J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. Dave, R. Pfeffer, Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders, *Powder Technology* 158 (2005) 21–33.
- [3] M. Ramlakhan, C. Wu, S. Watano, R. Dave, R. Pfeffer, Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating conditions, *Powder Technology* 112 (2000) 137–148.
- [4] A. Mujumdar, D. Weia, R. Davea, R. Pfeffer, C. Wu, Improvement of humidity resistance of magnesium powder using dry particle coating, *Powder Technology* 140 (2004) 86–97.
- [5] J.A. Hersey, Ordered mixing: a new concept in powder mixing, *Powder Technology* 11 (1975) 41–44.
- [6] M. Alonso, M. Satoh, K. Myanami, Kinetic of fines transfer among carriers in powder coating, *Powder Technology* 59 (1989) 217–224.
- [7] P. Singh, K. Solanky, R. Mudryy, R. Pfeffer, R. Dave, Estimation of coating time in the magnetically assisted impaction coating process, *Powder Technology* 121 (2001) 159–167.
- [8] B.H. Ng, C.C. Kwan, Y.L. Ding, M. Ghadiri, X.F. Fan, Solids motion in a conical frustum-shaped high shear mixer granulator, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 756–765.
- [9] S. Otles, O. Lecoq, J.A.D. Dodds, Dry particle high impact coating of biopowders : Coating strength, *Particle Science and Technology* 27:4 (2009) 352–361.
- [10] A. Vilela, A. Chamayou, P. Accart, C. Rolland, M. Baron, J.A. Dodds, The evaluation of the strength of interactions between magnesium stearate and an active pharmaceutical substance coated by mechanical action, 8th International Symposium on Agglomeration, Bangkok, Thailand, March 16–18, 2005, pp. 285–294.
- [11] E. Paul, V. Atiemo-Obeng, S. Kresta (Eds.), *Handbook of industrial mixing : science and practice*, John Wiley, 2004.

